

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I

Mesostrukturierte Metalloxide und Polyoxometallate mittels eindimensionaler rigider Diblockcopolymeremplate

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Martin Schieder

aus Windischeschenbach

Bayreuth - 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis November 2016 in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I (AC I) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 23.11.2016

Zulassung durch Leitungsgremium: 30.11.2016

Wissenschaftliches Kolloquium: 08.06.2017

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Schuster

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Josef Breu (Erstgutachter)

Prof. Dr. Markus Retsch (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl (Vorsitz)

Prof. Dr. Rhett Kempe

Meinen Eltern und Brüdern.

*Die Zeit wird kommen, wo unsere Nachkommen sich wundern,
da wir so offenbare Dinge nicht gewusst haben.
(Lucius Annaeus Seneca, römischer Philosoph und Dichter)*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Zusammenfassung - Summary	1
2. Einleitung	6
2.1 Nanotechnologie.....	6
2.1.1 Chancen der Nanotechnologie	7
2.1.2 Risiken der Nanotechnologie	9
2.2 Mesostrukturierung	10
2.3 Templatierung	12
2.4 Organische Template.....	14
2.5 Anorganisch-organische Hybridmaterialien	17
2.6 Polyoxometallate	19
2.7 Templatentfernung	21
3. Problemstellung.....	23
4. Synopsis	25
4.1 Hierarchisch poröse Wolframoxidnanoröhren	26
4.2 Selektive Templatentfernung zur Herstellung von Molybdäncarbid Nanoröhren	28
4.3 Templatentfernung mittels Boudouard-Reaktion.....	30
5. Verwendete Literatur.....	32
6. Ergebnisse	36
6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph	33
6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide	48

6.3 Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds.....	61
7. Publikationsliste	76
8. Danksagung	78
9. Erklärung des Verfassers.....	79

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
BJH	Barrett-Joyner Halenda
bzw.	beziehungsweise
g	Gramm
HR	high resolution (Hochauflösung)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil Composition of Matter
min	Minute
nm	Nanometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	selected area electron diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV	ultraviolett
APM	Ammoniumparamolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

1. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, Übergangsmetalloxide durch die Verwendung von Isopolyoxometallatprecursoren in Gegenwart eindimensionaler Blockcopolymer-template auf der Mesoskala zu strukturieren. Zusätzlich wurden die synthetisierten Übergangsmetalloxidstrukturen in Carbide und Nitride überführt und anwendungsspezifisch untersucht.

Im ersten Schritt der Mesostrukturierung musste im Zuge der Hybridbildung eine Makrophasenseparation zwischen dem anorganischen Polyoxometallatprecursor und dem organischen Diblockcopolymer-templat verhindert werden. Die Verhinderung dieser Makrophasenseparation gelang durch das am Lehrstuhl AC1 entwickelte Konzept geladener, rigider, eindimensionaler Blockcopolymer-template. Diese speziellen Diblockcopolymere erlaubten die Synthese eindimensionaler Zylindermizellen, die durch Kernquervernetzung invariant gegenüber der mizellaren Dynamik gestaltet werden konnten. In die polykationische Hülle der Zylindermizellen konnten durch starke Coulomb-Wechselwirkungen Polyoxometallatanionen eingelagert werden, wodurch stabile Hybridmaterialien erzeugt werden konnten.

Das Konzept zur Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien durch die Verwendung eindimensionaler Diblockcopolymerzylindertemplate wurde im Zuge dieser Arbeit auf die Gruppe der Isopolyoxometallate übertragen. Diese Übergangsmetall-Sauerstoff Cluster erlaubten durch die Abwesenheit jeglicher Heteroatome die Ausbildung reiner Übergangsmetalloxidstrukturen. Aufgrund der Unlöslichkeit der Isopolyoxometallate in organischen Lösungsmitteln wurde eine Hybridsynthese in wässrigen Lösungen entwickelt und optimiert. Die innere Oberfläche der eindimensionalen Hybridmaterialien war jedoch durch die Belegung mit dem organischen Templat unzugänglich. Daher lag ein besonderer Schwerpunkt dieser Doktorarbeit auf der Entfernung des Polymer-templates. Die Wahl eines geeigneten Verfahrens zur Templatentfernung wird dabei maßgeblich von der Stabilität des Templat/Precursor-Systems bestimmt. So muss die Kondensation des anorganischen Precursors bereits erfolgt sein, bevor das Templat im Zuge einer Calcination entfernt wird, um einen Kollaps der Mesostruktur zu verhindern. Zusätzlich muss die Entfernung des Templates erfolgen, bevor das anorganische Gerüst durch Sinterprozesse bei hohen Temperaturen kollabiert.

Am Beispiel von Metawolframat-Anionen, einem kommerziell erhältlichen Isopolyoxowolframat, konnte die Übertragung des Konzeptes der Mesostrukturierung auf

Isopolyoxometallate durch polykationische Polybutadien-*block*-poly(2-vinylpyridin) PB-*b*-P2VP Zylindermizellen in wässrigen Systemen gezeigt werden. Dabei konnte durch die Wahl eines geeigneten pH-Wertes einerseits eine Protonierung der P2VP-Hülle des zylindrischen Templats und andererseits eine Stabilisierung der Isopolyoxometallatcluster erreicht werden. Die resultierenden eindimensionalen Hybridmaterialien wiesen eine vliesartige Struktur mit hierarchischer Porosität auf. Im Zuge der Templatentfernung konnte das Blockcopolymer-templat durch eine einfache Calcinierung in Luft nahezu vollständig entfernt werden, wodurch Hohlröhren erzeugt wurden. Die hierarchisch poröse Vliesstruktur blieb dabei erhalten und das Isopolyoxowolframat wurde zum Wolframoxid umgesetzt. Dabei bildete sich durch den begrenzten Raum innerhalb der Röhrenwand die orthorhombische Hochtemperaturphase des WO_3 . Die hohe thermische Stabilität des WO_3 erlaubte hierbei eine einfache Templatentfernung durch Calcinierung an Luft. Das Vlies aus hierarchisch porösen Wolframoxidnanoröhren wurde zudem bezüglich des photokatalytischen Abbaus einer Schadstofflösung untersucht.

Die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche mesostrukturierter Materialien wurde in früheren Untersuchungen oftmals von amorphem Kohlenstoff blockiert, der im Zuge der Calcinierung aus dem Polymertemplat gebildet wurde. Zur Entfernung dieses Kohlenstoffs wurden Diblockcopolymerzylindermizellen mit einem Kernblock synthetisiert, dessen Zersetzungstemperatur weitaus niedriger als die des Coronablockes angesiedelt ist. Die Einführung dieses labilen Kernblockes in ein Molybdät-basiertes Hybridmaterial erlaubte in der Folge die separate Entfernung des Kernblocks bei niedrigen Temperaturen durch thermische Depolymerisation. In einem zweiten Calcinierungsschritt wurde der verbliebene Block der Hülle zur Carbidbildung genutzt. Das entstandene vliesartige Netzwerk aus Molybdänoxycarbidhohlröhren zeigte die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche durch verengte Poreneingänge. Das Molybdänoxycarbid wurde zudem als Katalysator getestet.

Bislang war eine einfache Calcinierung von Hybridmaterialien der Isopolyoxomolybdate in Luft aufgrund der hohen Volatilität von Mo^{VI} nicht möglich. Der hohe Dampfdruck von Mo^{VI} führte stets zu einem Gasphasensintern und damit einhergehend zu einem Verlust der Mesostruktur. Eine Umgehung dieses Sinterprozesses gelang durch eine mehrstufige Templatentfernung. In einem ersten Calcinierungsschritt konnte das Hybridmaterial mit dem Polymertemplat in Argon zum Carbid überführt werden. In einem zweiten Calcinierungsschritt unter CO_2 -Atmosphäre wurde das entstandene Molybdäncarbid zu MoO_2 reduziert, das einen niedrigen Dampfdruck aufweist. Gleichzeitig wurde der verbliebene Kohlenstoff dabei oxidativ entfernt. Eine anschließende Nitridierung dieses Vlieses aus

Molybdänoxid führte zur Ausbildung von Nanodrähten der hexagonalen MoN-Phase, die in der katalytischen Spaltung von Ammoniak getestet wurden. Zusätzlich wurden die MoO_2 Nanodrähte zu MoO_3 oxidiert, wodurch die Mesostrukturierung von MoO_3 ohne Gasphasensinterung gezeigt werden konnte.

Bei dieser Arbeit handelt es sich um eine kumulative Dissertation. Die Ergebnisse werden in den einzelnen Publikationen beschrieben.

1. Summary

This thesis focuses on the mesostructuring of transition metal oxides by the use of isopolyoxometalate precursors in the presence of one dimensional block copolymer templates. Additionally, the resulting transition metal oxide structures were converted to carbides and nitrides and were tested as catalysts.

During the first step of mesostructuring and hybrid formation, macrophase separation between the inorganic polyoxometallate precursor and the organic diblock copolymer template had to be avoided. This was achieved by the concept of charged, rigid, one-dimensional block copolymer templates, developed at the department AC1. Diblock copolymers enable the synthesis of one-dimensional cylinder micelles, which are invariant against micellar dynamics due to crosslinking of the core block. Furthermore, the polycationic shell of the cylinder micelles can be loaded with polyoxometalate anions, due to strong coulomb interactions. Therefrom, stable hybrid materials resulted.

In this thesis the concept of formation of inorganic-organic hybrid materials by the use of one-dimensional diblock copolymer cylinder templates was transferred to isopolyoxometalates. These transition metal-oxygen clusters enable the synthesis of pure transition metal oxide structures with no hetero atoms.

Due to the insolubility of isopolyoxometalates in organic solvents, a hybrid synthesis in aqueous media was developed and optimized. Unfortunately, the inner surface of these one-dimensional hybrid materials was not accessible because of coverage with the organic template. Therefore, removal of the polymer template was one focus of this thesis. In general, the choice of the template removal procedure is mainly influenced by the stability of the template/precursor system. To avoid a collapse of the mesostructure, condensation of the inorganic precursor has to be finished until the template is removed. Additionally, the template has to be removed, until sintering and collapsing of the inorganic scaffold sets in.

For metatungstate anions, a commercial isopolyoxotungstate, the mesostructuring of isopolyoxometalates by polycationic polybutadiene-block-poly(2-vinylpyridin) (PB-*b*-P2VP) cylinder micelles in aqueous media could be demonstrated. Therein, adjusting of the pH-value lead to protonation of the P2VP-shell and a stabilization of the isopolyoxometalate. The resulting one-dimensional hybrid materials had a non-woven structure with a hierarchical porosity. Complete template removal was achieved by a simple calcination in air, which lead to the formation of a hierarchically porous non-woven structure of tungsten oxide nanotubes. Due to the confined space in the walls of the tubes, the orthorhombic high-temperature phase

of WO_3 was formed. Additionally, the non-woven network of hierarchically porous tungsten oxide nanotubes was tested in the photocatalytic decomposition of a dye solution.

In previous studies, the accessibility of the inner surface of mesostructured materials was limited by amorphous carbon, which was formed from the polymer template during the calcination procedure. For removal of this carbon, diblock copolymer cylinder micelles were synthesized, which contain a core-block with a far lower decomposition temperature than the corona-block. The use of this labile core-block within a molybdate-based hybrid material allowed the separate removal of the core-block by thermal depolymerization at low temperatures. In a second calcination step, the remaining corona-block was used for carbide formation. The resulting non-woven network of molybdenum oxycarbide nanotubes showed accessibility of the inner surface through constricted pores. The molybdenum oxycarbide material showed catalytic activity in the decomposition of ammonia.

Up to now, a simple calcination of one dimensional hybrid materials of isopolyoxomolybdates in air was not possible due to the high vapour pressure of Mo^{VI} even at low temperature. The high vapour pressure of Mo^{VI} leads to gas phase sintering and to a loss of the mesostructure. Avoidance of this sintering was achieved by template removal in two steps. In the first step, the hybrid material with the polymeric template was transformed to the corresponding carbide in argon atmosphere. In a second calcination in CO_2 atmosphere, the molybdenum carbide was oxidized to MoO_2 , which has a much lower vapour pressure than MoO_3 . Simultaneously, the remaining carbon was oxidatively removed from the mesostructure. Subsequent nitridation of the non-woven network of MoO_2 lead to nanowires of the hexagonal MoN-phase, which were tested in the catalytic decomposition of ammonia. Additionally, the MoO_2 nanowires were oxidized to MoO_3 without vapour-phase sintering, which demonstrated the possibility of mesostructuring of MoO_3 .

This work is a cumulative thesis. The detailed results are described in the attached publications.

2. Einleitung

Fällt unser Blick auf Gegenstände des täglichen Gebrauchs, so kann man zu der Erkenntnis gelangen, dass all diese Gegenstände aus bestimmten Materialien oder Kombinationen von Materialien bestehen, die für den jeweiligen Verwendungszweck von entscheidender Bedeutung sind. Die Materialauswahl erfolgt also nach bestimmten Eigenschaften, wie beispielsweise Härte, Bruchfestigkeit, Schmelzpunkt, Transparenz oder elektrischer Leitfähigkeit. Dabei geht der Konstrukteur von der Annahme aus, dass diese Eigenschaften unabhängig von Form und Größe eines Materials sind. Im Falle der Miniaturisierung eines Materials in den Bereich der Nanoskala trifft diese Annahme jedoch nicht mehr zu. Unter dem Begriff „Nanotechnologie“ wird dieser Umstand bereits zur Herstellung einer Vielzahl neuartiger Materialien mit neuen Eigenschaften genutzt. Daher soll das Thema „Nanotechnologie“ in den nachfolgenden Kapiteln detaillierter beschrieben werden.

2.1 Nanotechnologie

Ein Vortrag des Wissenschaftlers Richard Feynman am California Institute of Technology mit dem Titel „There is plenty of room at the bottom“ im Jahr 1959 wird allgemein als Geburtsstunde der Nanotechnologie bezeichnet.^[1] Darin beschreibt der spätere Nobelpreisträger die vielfältigen technischen Möglichkeiten, die sich aus einer Miniaturisierung von Bauteilen auf die Ebene einzelner Atome ergeben. So prophezeite er unter Anderem, dass durch eine verbesserte Auflösung von Mikroskopen zukünftig biologische Mechanismen auf der Nanoskala rein durch optische Beobachtung aufgeklärt werden könnten. Mit der Auszeichnung der Forscher Stefan Hell, Eric Betzig und William Moerner mit dem Nobelpreis für Chemie im Jahr 2014 für eben solche hochauflösende Mikroskopie auf der Nanoskala scheint nun auch diese Vorhersage Feynmans eingetreten zu sein.^[2] Betrachtet man die Verwendung des Begriffs „nano“ genauer, stellt man fest, dass hierzu verschiedene Definitionen gebraucht werden. Das Wort „nano“ leitet sich vom griechischen „nannos“ für Zwerg ab. Die physikalische Definition eines Nanometer ist der milliardste Teil eines Meters. Hingegen werden Objekte allgemein als Nanomaterialien bezeichnet, wenn sie in mindestens einer Dimension eine Ausdehnung unter 100 nm aufweisen.^[3] Die verbleibenden Dimensionen können somit sehr wohl eine makroskopische Ausdehnung annehmen. Unter dem Begriff „Nanotechnologie“ werden also sowohl Ensembles einiger weniger Atome, als auch weitaus größere Objekte zusammengefasst.

2.1.1 Chancen der Nanotechnologie

Die oft angepriesenen Vorteile nanoskaliger Materialien liegen in ihrer Vielfalt: So ändert sich eine Vielzahl physikalischer und chemischer Eigenschaften eines Bulk-Materials, wenn es auf die Nanoskala verkleinert wird. Beispielsweise liegt der Schmelzpunkt nanoskopischer Goldpartikel viele hundert Grad unterhalb des Schmelzpunktes von makroskopischen Goldmünzen.^[4] Auch der allgemein bekannte „Lotuseffekt“ beruht auf einer Minimierung der Kontaktflächen von Wasser- oder Schmutzpartikeln durch eine nanoskalige Oberfläche, wodurch diese einen Selbstreinigungseffekt annimmt.^[5] Des Weiteren wird die Reaktivität eines Nanomaterials durch seine stark vergrößerte Oberfläche massiv gesteigert.^[6] Aufgrund dieser Vielfalt an neuen Materialeigenschaften expandiert die Forschung im Bereich Nanomaterialien stetig. So verzeichnete das Web of Science des Medienkonzerns Thomson Reuters einen Anstieg wissenschaftlicher Publikationen, die den Begriff „nano“ im Titel tragen um 2700 % seit dem Jahr 1990 (Abbildung 1).^[7]

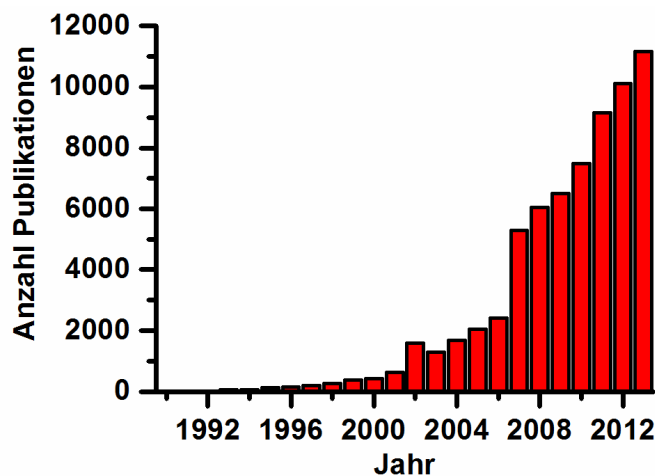


Abbildung 1: Entwicklung der Anzahl wissenschaftlicher Publikationen, die den Begriff „nano“ im Titel tragen.^[7]

Ebenso hält die Verwendung von Nanomaterialien im Alltag zunehmend Einzug (Abbildung 2).^[8] Nanopartikel sind inzwischen ein fester Bestandteil von Sonnencremes, Bekleidung, Autopolituren, Kosmetika und Nahrungsergänzungsmitteln.^[4]

2.1.2 Risiken der Nanotechnologie

Die Risiken, die aus der Verwendung extrem kleiner Materialien resultieren, basieren hauptsächlich auf der Fähigkeit von Nanomaterialien, weit in den menschlichen Körper vorzudringen. Während eine Aufnahme von Nanopartikeln über unverletzte Haut nahezu ausgeschlossen werden kann, bietet die Lunge ein mögliches Einfallstor, über das die Nanopartikel bis tief in die Alveolen der Lungengefäße eingeatmet werden können. Dort können diese Partikel zu krankhaften Veränderungen des Gewebes führen.^[13]

Somit steigen auch die Risiken durch Nanopartikel mit ihrer zunehmenden Verbreitung. Während beispielsweise der Eintrag von Medikamenten im Oberflächen- und Grundwasser zunehmend größere Beachtung findet, ist die Freisetzung von Nanopartikeln in die Umwelt noch kaum erforscht.^[14] Das Hauptproblem hierbei ergibt sich wiederum aus der geringen Größe von Nanopartikeln, die eine Abtrennung durch konventionelle, physikalische Methoden wie Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation unwirksam sein lassen.

Zudem sind einige Fragestellungen im Bezug auf Nanopartikel noch weitgehend ungeklärt.^[4] Das betrifft beispielsweise mögliche Expositionswege synthetischer Nanopartikel in die Umwelt, sowie die Verteilung dieser Partikel in verschiedenen Umweltmedien wie Boden, Luft und Wasser. Auch die Persistenz und das Agglomerationsverhalten synthetischer Nanomaterialien über einen längeren Zeitraum sind bislang noch unerforscht. Zudem ist zu untersuchen, inwieweit mit der zunehmenden Präsenz von Nanopartikeln in der Umwelt eine Akkumulation in Nahrungsmitteln auftritt. Ebenso sind chronische Wirkungen nanoskaliger Materialien aufgrund der Aktualität dieser Problematik bislang noch unbekannt.

All diese offenen Fragestellungen zeigen die Notwendigkeit einer sicheren Handhabung nanoskaliger Materialien, um die Möglichkeiten, die sich durch das Fortschreiten der Nanotechnologie bieten, effektiv und gefahrlos nutzen zu können

2.2 Mesostrukturierung

Die Besonderheiten nanoskaliger Materialien im Vergleich zu makroskopischen Stoffen, wie neuartige Eigenschaften und erhöhte Reaktivität, gehen mit dem Nachteil der problematischen Handhabung einher.

Eine Möglichkeit, die positiven Eigenschaften von Nanomaterialien mit der einfachen Handhabung der Makrowelt zu verbinden, stellt die Mesostrukturierung dar. Nach der griechischen Bedeutung des Wortes „mesos“ beschreibt es die Mitte zwischen zwei Dingen. In der Wissenschaft beschreibt es also die Mitte zwischen Nano- und Makrowelt. Von der IUPAC wurde diese Mitte für Poren in einem Bereich zwischen 2 und 50 nm definiert.^[15]

Diese Grenzen wurden dabei willkürlich gesetzt, so dass eine genaue Abgrenzung von Nano- und Makrowelt dadurch nicht möglich ist. Der Begriff „mesostrukturiert“ beschreibt also vielmehr den Aufbau makroskopischer Materialien mit den Mitteln der Nanochemie.

Dabei liegen die Vorteile mesoskaliger Materialien in den Anleihen aus der nanoskopischen und makroskopischen Welt. So weisen nanoskalige Partikel eine um das Vielfache höhere Oberfläche als ein Bulk-Material desselben Volumens auf. Betrachtet man die Oberfläche eines Materials als Defekt im Vergleich zum idealen, makroskopischen Festkörper, so weisen Nanopartikel nahezu ausschließlich solche Defekte auf. Eben diese hohe Defektkonzentration ist für eine Vielzahl der bereits erwähnten positiven Eigenschaften nanoskaliger Materialien verantwortlich. Durch eine Anordnung von Nanopartikeln auf der geringfügig größeren Mesoskala bleiben folglich relativ hohe Oberflächen erhalten, da nur die Kontaktpunkte der einzelnen Nanopartikel als zugängliche Oberfläche verloren gehen.

Des Weiteren wird durch die Anordnung von Nanopartikeln auf einer größeren Hierarchieebene der Stofftransport in das Innere eines Materials ermöglicht.^[16;17] So gewährleistet eine solche hierarchische Porosität einen hohen Stofftransport durch Makrokanäle, während eine Hierarchieebene tiefer die Mesostruktur eine ausreichende Stabilität des Materials sichert. In der letzten Hierarchieebene bieten nanopartikuläre Baueinheiten eine hohe reaktive Oberfläche. Die Zugänglichkeit solcher innerer Oberfläche spielt vor allem bei katalytischen Prozessen eine Rolle, bei denen ein rascher Stofftransport entscheidend ist.^[18]

Die Herstellung solcher nanoskaliger bzw. mesoskaliger Materialien kann grundsätzlich durch zwei verschiedene Ansätze erreicht werden:

Zum Einen werden durch sogenannte „top-down“ Verfahren makroskopische Materialien durch Ätztechniken wie Lithographie oder mechanisch-physikalische Prozesse wie Brechen,

Mahlen und Schleifen soweit zerkleinert, bis nanoskaliges Material vorliegt.^[19] Die Herstellung von Nanomaterialien durch diese „top-down“ Prozesse ist jedoch an gewisse Restriktionen gebunden: So führt beispielsweise die Zerkleinerung von Materialien durch Mahlen zu Pulvern mit einer relativ breiten Partikelgrößenverteilung.^[20] Des Weiteren ist eine Kontrolle der Partikelmorphologie nicht möglich. Durch den hohen Energieaufwand ist die Herstellung von Nanomaterialien durch „top-down“ Verfahren zudem kostenintensiv.

Zum Anderen können im sogenannten „bottom-up“ Prozess geordnete Mesostrukturen durch die Anordnung nanoskaliger Bausteine erzeugt werden. Dieses Arrangement zu supramolekularen Strukturen geschieht im einfachsten Fall durch Selbstanordnung atomarer oder molekularer Bausteine zu mesoskopischen Systemen.^[21] Ein schematischer Vergleich des „top-down“ und des „bottom-up“ Prozesses ist in Abbildung 3 gezeigt.

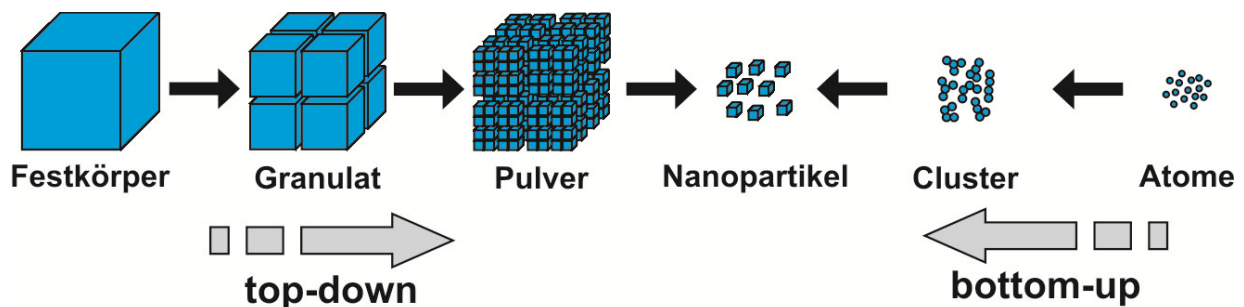


Abbildung 3: Vergleich von „bottom-up“ und „top-down“ Verfahren zur Herstellung nanopartikulärer Systeme.

Der Selbstanordnungsprozess definiert sich durch die Anordnung von Materie durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen. Dabei versucht das System stets ein energetisches Minimum zu erreichen. Dieser Selbstanordnungsprozess ermöglicht die „automatische“ Herstellung supramolekularer Materialien in Form eines „bottom-up“ Ansatzes. Durch die geringen Kosten und die hohe Flexibilität dieser Methode wurde dieser Ansatz zu einem der wichtigsten Verfahren bei der Herstellung nanoskaliger Materialien.^[22-24]

Durch die Kombination organischer mit anorganischen Komponenten konnten im Zuge von Selbstassemblierungsprozessen eine Vielzahl von Hybridmaterialien hergestellt werden.^[25] Die vielseitigste Methode zur Herstellung solcher Hybridmaterialien ist dabei das Templatverfahren, das im nachfolgenden Kapitel näher erläutert wird.

2.3 Templatierung

Das Templatverfahren beschreibt allgemein die Verwendung einer Schablone, die durch Umhüllung oder Ausfüllung mit einem Precursormaterial abgebildet wird. Durch Herauslösen der Templatstruktur können so Abgüsse des Hohlkörpers bzw. poröse Materialien erzeugt werden.

Die Vorläufer des modernen Templatverfahrens in der Nanotechnologie finden sich bereits bei der Herstellung von Bronzegüssen im vierten Jahrtausend vor Christus.^[26] Bei der antiken Herstellung von Abgüssen wurden Steinformen erzeugt, die mit geschmolzenem Metall ausgegossen wurden. Im Wachsauerschmelzverfahren wurden Wachsformen hergestellt, die mit Mineralien wie Ton, Sand oder Gips umgeben wurden. Anschließend wurden die Formen mit flüssigem Metall ausgegossen, wodurch das Wachs ausgeschmolzen wurde. Somit diente die Wachsform im ersten Schritt als Templat für die Sandform, die im zweiten Schritt die Abbildung des Gusses ermöglichte (Abbildung 4).^[26]



Abbildung 4: Antike Dauergussformen aus Stein (links), antiker Schmelzofen und vorbereitete Wachsauerschmelzformen (rechts).^[26]

Im Jahr 1992 übertrugen Forscher des Mobil Oil Konzerns das Prinzip der Templatierung auf die Mesoskala und schufen mit den MCM-Materialien die ersten Vertreter der neuen Stoffklasse mesoporöser Materialien.^[27] In Zuge dieser Entdeckung wuchs das Interesse an mesostrukturierten Materialien rasch an, wodurch eine Vielzahl weiterer Templatverfahren

entstand.^[28] Dieses Syntheseverfahren zur Herstellung mesoporöser Materialien soll im Folgenden grob skizziert werden.

Bei der Herstellung mesoporöser Materialien durch templatgesteuerte Synthesen wird zwischen den zwei Routen des Exo- und des Endotemplatverfahrens unterschieden.^[29]

Im Exotemplatverfahren dienen poröse Festkörper als Templat für einen Precursor. Nach Entfernung des Exotemplatgerüsts verbleiben feine Drähte als Negativstruktur der Poren des Exotemplats. Dieses Verfahren ist auch unter dem Begriff „Nanocasting“ bekannt.^[30] Als Templat wird meist mesoporöses Silica verwendet, dass ausschließlich durch Ätzen entfernt werden kann, was eine Limitierung darstellt.

Im Endotemplatverfahren werden organische Moleküle verwendet, die Mesostrukturen ausbilden. Diese Mesophasen werden durch Zugabe eines anorganischen Precursors abgebildet und anschließend herausgelöst oder zersetzt. Ein Vergleich des Exo- und Endotemplatverfahrens ist in Abbildung 5 gezeigt.

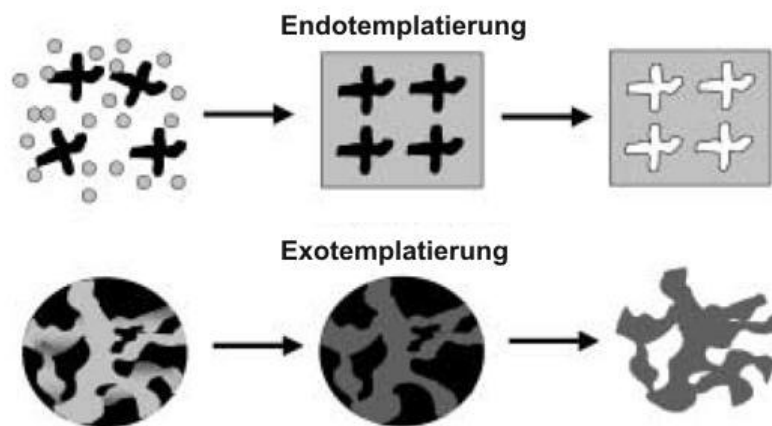


Abbildung 5: Endo- und Exotemplatverfahren zur Synthese poröser Materialien. Beim Endotemplatverfahren wird das Templat mit dem Precursor umhüllt, beim Exotemplatverfahren wird ein poröses Festkörpertemplat mit dem Precursor infiltriert.^[29]

2.4 Organische Template

Zur Herstellung mesoporöser Festkörper werden in der Regel organische Moleküle als strukturdirigierende Agentien in einem Endotemplatverfahren verwendet.^[29] Diese Moleküle müssen einen amphiphilen Charakter aufweisen, der es ihnen ermöglicht, mittels Phasenseparation Mesophasen auszubilden. Im einfachsten Fall bestehen diese Moleküle aus einer polaren Kopfgruppe und einer unpolaren Alkylgruppe.

Die organischen Templatmoleküle bilden in einem für eine dieser Gruppen selektiven Lösungsmittel ab einer kritischen Bildungskonzentration Mizellare Strukturen aus. Die Morphologie dieser Strukturen ist dabei von verschiedenen Parametern wie Art des Lösungsmittels, Temperatur und pH-Wert abhängig (Abbildung 6).^[31] In der Folge können zahlreiche Geometrien wie Sphären, Zylinder, hexagonale, kubische oder lamellare Phasen realisiert werden.

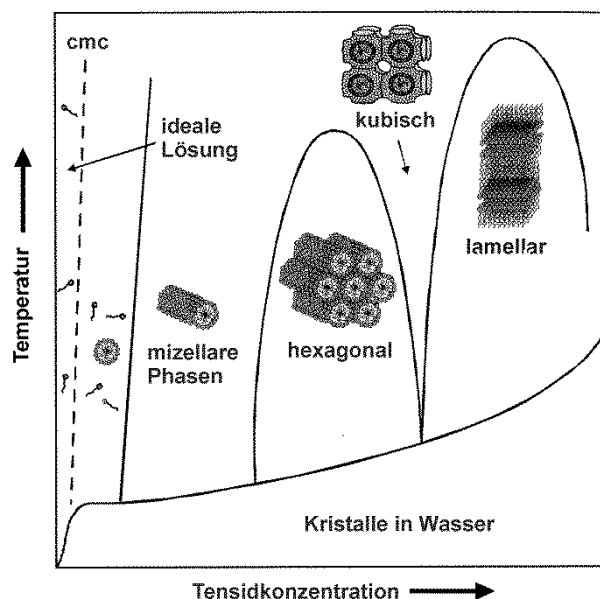


Abbildung 6: Schematisches Phasendiagramm eines Tensids in Wasser. Cmc bezeichnet die kritische Mizellbildungskonzentration (engl. critical micelle concentration).^[31]

Durch Zugabe anorganischer Precursoren zu einer dieser Mesostrukturen kann diese Struktur in Form eines Hybridmaterials abgebildet werden. Als niedermolekulare Template finden vor allem Tenside Verwendung, die die Ausbildung von Poren im Nanometerbereich erlauben. Durch die geringe Größe der Kopfgruppe bei Tensiden können jedoch nur wenige Precursorpartikel in die Mesostruktur eingelagert werden, was zur Ausbildung dünner Wände

im finalen Material beiträgt. Diese dünne Wandstärke kann zu einer geringen mechanischen Stabilität des Materials führen, was beispielsweise in katalytischen Prozessen in Sinterung und Aktivitätsverlust des Katalysators resultiert.

Um diese Problematik zu umgehen, können ebenso Blockcopolymeren als strukturdirigierende Agentien verwendet werden. So zeigen Diblockcopolymeren mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block, die kovalent miteinander verbunden sind, in Lösung ebenfalls amphiphilen Charakter. Durch kontrolliertes Verdampfen einer Blockcopolymerlösung kommt es zu einer Mikrophasenseparation der beiden Polymerblöcke, die zur Ausbildung von Mesophasen durch Selbstassemblierung führt.^[32] Die Ausbildung der jeweiligen Mesophase ist dabei abhängig von Parametern wie der Mischbarkeit der beiden Blöcke, den Blocklängenverhältnissen und dem Molekulargewicht.

Durch Einstellung dieser Parameter kann somit ebenso eine Vielzahl von Mesostrukturen erzeugt werden (Abbildung 7).^[33]

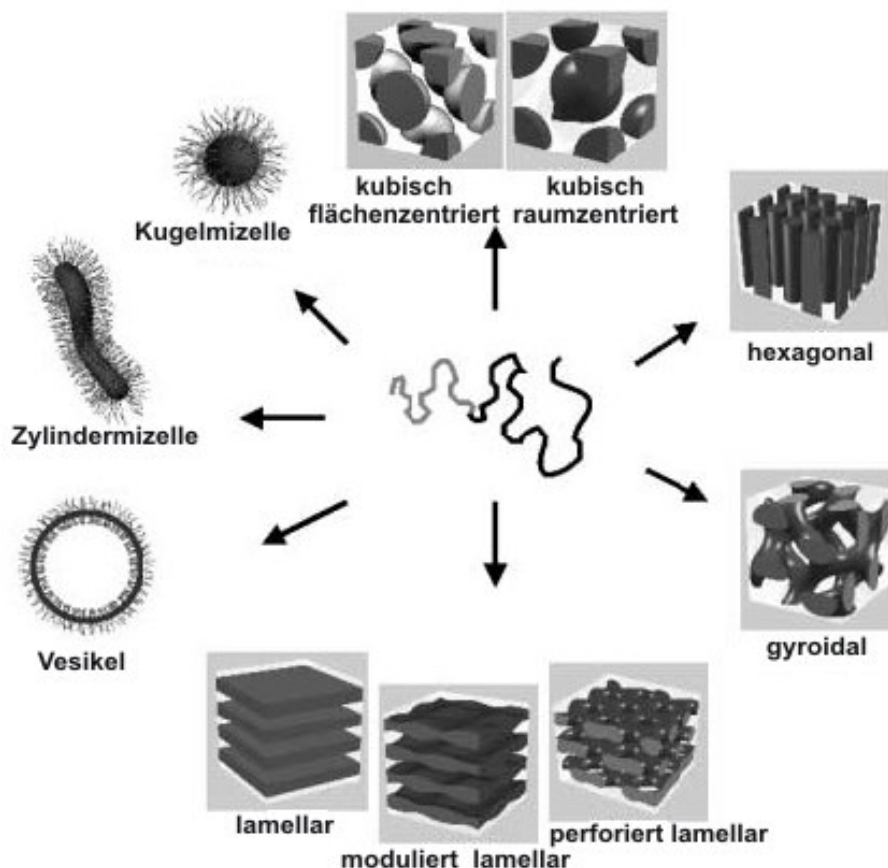


Abbildung 7: Selbstassemblierte Strukturen amphiphiler Diblockcopolymeren.^[33]

Zur Ausbildung von Templatmesophasen finden hauptsächlich ungeladene Systeme kommerzieller Blockcopolymere, wie das bekannte Pluronic P123 Blockcopolymer, Verwendung.^[34] Diese Polymere bestehen aus polaren Monomeren, wie Ethylen- oder Propylenglycol, die über relativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen Hybridmaterialien mit anorganischen Precursoren ausbilden können.^[35]

Durch die Verwendung ionisierbarer Polymerblöcke können Hybridmaterialien mit höherer Stabilität erzeugt werden. Ionisierbare Blöcke beispielsweise aus Poly-2-vinylpyridin (P2VP) können durch einfache Protonierung oder Quaternisierung positiv geladen werden (Abbildung 8). Durch die Zugabe gegensätzlich geladener Precursoren können so Hybridmaterialien durch starke Coulomb-Wechselwirkungen ausgebildet werden. Die Verwendung ungesättigter Polymerblöcke wie Polybutadien (PB) oder Polyallylmethacrylat (PAMA) im Kern der Mesostruktur erlaubt zudem die Fixierung der Morphologie einer bestehenden Mesophase durch UV-induzierte Kernquervernetzung (Abbildung 8). Dadurch kann eine Invarianz der Mesostruktur gegenüber Änderungen der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert oder Konzentration und einer damit verbundenen Morphologieänderung erreicht werden.^[36]

Die Verwendung solcher rigider Template erlaubt die Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien bei einer großen Variationsbreite an Reaktionsbedingungen.

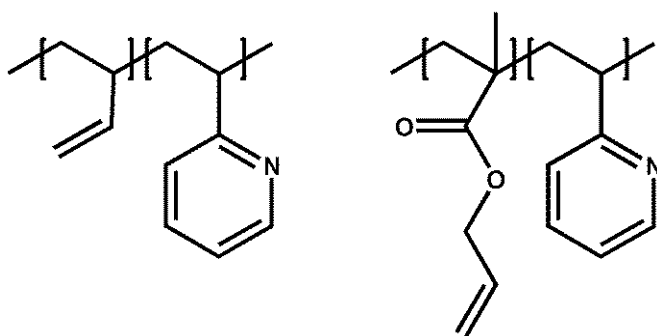


Abbildung 8: Strukturformeln von PB-*b*-P2VP (links) und PAMA-*b*-P2VP (rechts).

2.5 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Durch die Zugabe anorganischer Precursoren zu maßgeschneiderten, organischen Mesophasen lässt sich eine Vielzahl anorganisch-organischer Hybridmaterialien herstellen. Auf deren Entwicklung soll am Beispiel mesoporöser Übergangsmetalloxide im Folgenden eingegangen werden.

Die Herstellung mesoporöser Übergangsmetalloxide erfolgt hauptsächlich durch Anordnung anorganischer Precursoren um eine organische Mesophase in einem Flüssigkristall-Templat Mechanismus.^[37] Dabei kann die gewünschte Mesophase vorgelegt und durch anschließende Zugabe von Metalloxidprecursoren abgebildet werden. Eine wesentliche Voraussetzung für diesen Prozess ist dabei eine ausreichende Kondensation der Precursormoleküle um das Templat. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Metalloxidprecursormoleküle und das Templat in einem gemeinsamen Lösungsmittel zu lösen und dieses Solvens in einem „evaporation-induced self-assembly“ Prozess sukzessiv zu verdampfen.^[33] Im Zuge des Verdampfungsprozesses erfolgt eine Selbstassemblierung der Metalloxidprecursormoleküle um die sich bildende organische Templatmesophase. Dieses Syntheseverfahren ist jedoch aufgrund der Notwendigkeit eines gemeinsamen Lösungsmittels für anorganischen Precursor und organisches Templat auf wenige Metalloxidsysteme begrenzt.

Der Mechanismus der Ausbildung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien ist in Abbildung 9 schematisch gezeigt.^[38]

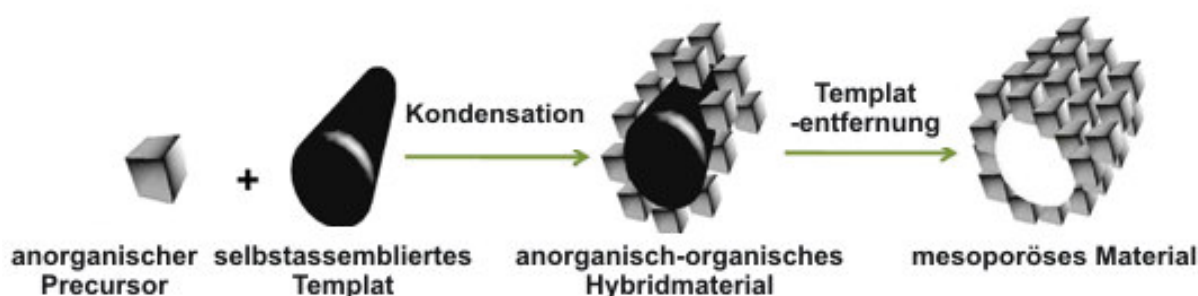


Abbildung 9: Mechanismus zur Bildung anorganisch-organischer Hybridmaterialien.^[38]

Mesostrukturierte Übergangsmetalloxide sind aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums in Feldern wie Katalyse, Photochemie und Sensorik das Ziel der Forschung.^[39-41] Der Grund für dieses breite Anwendungspotential liegt in der Variabilität der Oxidationsstufen durch die Besetzung von Übergangsmetall-d-Orbitalen.

Die Synthese solcher Mesostrukturen ist jedoch immer noch auf wenige Übergangsmetalle beschränkt. Als Grund hierfür kann die schnelle Hydrolyse und Kondensation der Metalloxidprecursoren gesehen werden. Diese Hydrolyse- und Kondensationsprozesse müssen zeitgleich mit dem Selbstorganisations- und Hybridbildungsprozess ablaufen. Zudem müssen ausreichend starke Wechselwirkungen zwischen Templat und Precursor vorliegen. Eine Möglichkeit stärkere Wechselwirkungen zwischen Templatstruktur und Precursor zu erreichen, ist die Wahl geladener Spezies.

Als Template können dazu die bereits erwähnten Diblockcopolymere verwendet werden, die einen ionogenen Block aufweisen.^[42] Durch geeignete Wahl des pH-Wertes können diese Template teilweise protoniert bzw. deprotoniert werden und somit eine positive oder negative Partialladung tragen. Bei Zugabe gegensätzlich geladener Precursoren bilden sich durch die entstehenden Coulomb-Wechselwirkungen in der Folge Hybridmaterialien aus. Aus diesen starken Wechselwirkungen resultieren Hybride, die eine weitaus höhere mechanische und thermische Stabilität besitzen.

Als geladene Precursoren können ebenso elektrostatisch stabilisierte Nanopartikel verwendet werden. Am Beispiel von TiO_2 -Nanopartikeln konnte bereits gezeigt werden, dass durch die Wahl des Polymorphs, auch die Kristallinität des Hybridmaterials gesteuert werden kann.^[43;44] Die Verwendung elektrostatisch stabilisierter, kristalliner Nanopartikel als Precursoren wird auch als kolloidale Route bezeichnet.

Eine Alternative zu geladenen Nanopartikeln für die Synthese von Metalloxidmesostrukturen stellt die Gruppe der Polyoxometallate dar, die im nachfolgenden Kapitel genauer thematisiert wird.

2.6 Polyoxometallate

Eine Untergruppe der Metalloxide stellen Polyoxometallate dar. Diese bilden diskrete, anionische Metall-Sauerstoffcluster aus, die von den Elementen Molybdän, Wolfram und den Elementen der Vanadiumgruppe in ihrer höchsten Oxidationsstufe gebildet werden.^[45] Diese Cluster bestehen aus der Verbindung von MO_x -Polyedern und zeichnen sich durch eine hohe Diversität bezüglich Größe, Anzahl der Atome und Form aus. Das erste bekannte Polyoxometallat Ammonium-12-Molybdophosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ wurde bereits im Jahr 1826 von Berzelius synthetisiert.^[46] Mittlerweile wurde eine Vielzahl von Clustern erforscht, die von einigen wenigen Metallatomen bis zu mehreren Hundert Atomen im Nanometerbereich hin reichen.^[47] Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in Katalyse, Medizin, Elektrochemie, Photochromie und Magnetismus befinden sich Polyoxometallate seit langer Zeit im Fokus der Wissenschaft.^[48-50]

Die Bildung von Polyoxometallaten erfolgt allgemein durch Kondensation von MO_4^{2-} Einheiten unter bestimmten Bedingungen wie pH, Konzentration und Temperatur.

Grundsätzlich werden Polyoxometallate in die zwei Gruppen der Hetero- und Isopolyoxometallate eingeteilt (Abbildung 10). Durch Kondensation um ein Heteroatom entstehen sogenannte Heteropolyoxometallate.

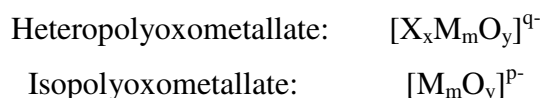


Abbildung 10: Summenformeln der Hetero- und Isopolyoxometallate.

Die Heteropolyoxometallate beinhalten Heteroanionen wie SO_4^{2-} bzw. PO_4^{3-} oder Heteroatome, die abgesehen von den Edelgasen jedes Element des Periodensystems darstellen können. Diese Heteropolyoxometallate stellen die am stärksten untersuchte Gruppe der Polyoxometallate dar. Innerhalb dieser Gruppe wurden hauptsächlich Polyoxometallate des Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ und des Wells-Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ Typs betrachtet (Abbildung 11).^[51]

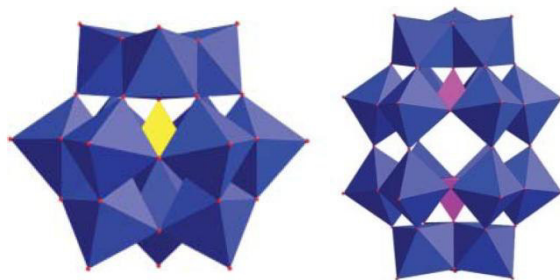


Abbildung 11: Strukturen der Keggin-Typ $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (links) und der Wells-Dawson-Typ $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ (rechts) Heteropolyoxometallatcluster.^[51]

Die zweite Gruppe der Isopolyoxometallate besteht ebenfalls aus einem Metall-Sauerstoff Gerüst, jedoch ohne interne Heteroatome. Hauptvertreter dieser Untergruppe stellen die Isopolyoxowolframate und -molybdate dar. Am Beispiel der Isopolyoxomolybdate soll auf die Besonderheiten dieser Verbindungen genauer eingegangen werden.

Die Herstellung der Isopolyoxomolybdate erfolgt aus wässriger Lösung. Das Molybdat liegt dabei in alkalischer Lösung als monomeres Anion MoO_4^{2-} vor. Durch Ansäuern einer solchen Lösung tritt eine Polymerisation zu einer Vielzahl von Isopolyoxometallatclustern auf.^[52] Diese Polymerisation verläuft dabei über Kondensation und nachfolgende Protonierung.^[53] Eine Charakterisierung dieser Isopolyoxospezies in Lösung gestaltet sich jedoch aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen schwierig. Als erster Cluster wurde das $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Anion strukturell analysiert. Es besteht aus 6 verzerrten MoO_6 Oktaedern die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind. Das Para- bzw. Heptamolybdat- $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ und das Oktamolybdatanion $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ bestehen aus 7 bzw. 8 dieser eckenverknüpften Oktaeder (Abbildung 12). Es existieren jedoch noch weitaus größere Isopolyoxomolybdatcluster. So erreicht das $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ Anion bereits Abmessungen im Nanometerbereich.^[54]

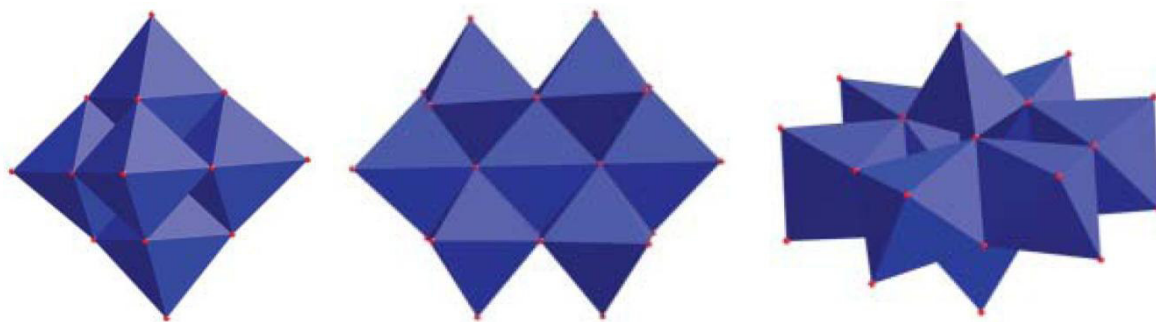


Abbildung 12: Strukturen der $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (links), $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (mitte) und $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (rechts) Isopolyoxomolybdatanionen.^[51]

2.7 Templatentfernung

Ein wesentlicher Punkt zur Herstellung poröser Materialien ist die Entfernung des zur Strukturierung genutzten Templats. Im Folgenden soll speziell auf die Entfernung organischer Template im Zuge der Mesostrukturierung eingegangen werden.

Für die Entfernung organischer Template steht eine breite Palette an Verfahren zur Verfügung. Soll das Templat wiederverwendet werden, müssen milde Verfahren zur Entfernung aus dem Festkörper angewendet werden. Hierzu werden hauptsächlich Extraktionsverfahren mit sauren, alkoholischen Lösungen verwendet. Eine weitere Möglichkeit zur Templatentfernung stellt eine Mikrowellenbestrahlung dar.^[55]

Eine Voraussetzung für die Anwendung solcher milden Extraktionsverfahren ist das Vorliegen von schwachen Gerüst-Templat-Wechselwirkungen, wie sie vor allem bei nichtionischen Templaten vorhanden sind.^[56] Eine weitere Variation der Extraktion ist die chemische Spaltung des Templats, gefolgt vom Herauslösen aus dem Gerüst. Dabei werden Etherbindungen im Templat durch Säurezugabe gespalten.^[57] Zudem ist es möglich, Template in Dünnschichten durch Belichten mit UV-Licht unter Ozon bei Raumtemperatur zu entfernen.^[58]

Das einfachste Verfahren zur Entfernung organischer Template ist die Calcinierung. Dabei wird das Material meist im Sauerstoff- oder Luftstrom thermisch zersetzt. Durch Variation der Parameter Temperatur, Heizrate, Heizdauer und Gasatmosphäre kann die Mikrostruktur des Materials beeinflusst werden. Die Atmosphäre kann dabei sowohl statisch als auch dynamisch, also als definierter Gasfluss, vorliegen.

Mittlerweile existiert eine Vielzahl von Abwandlungen der einfachen Calcinierung in Luftatmosphäre. Das jeweils geeignetste Verfahren zur Templatentfernung hängt dabei vom vorliegenden Templat-Precursor System ab. Während für thermisch stabile, oxidische Systeme oftmals eine einfache Calcinierung in Luft ausreicht, um das organische Templat vollständig zu entfernen, führt dieses Verfahren bei instabilen Precursor-Templat-Systemen zu Sinterung und Kollaps der Mesostruktur.

Für den Strukturerhalt während des Calcinierungsprozesses ist es zwingend erforderlich, dass eine Stabilisierung der Mesostruktur stattgefunden hat, bevor das Templat entfernt wird. Von Seiten des anorganischen Gerüsts ist es erforderlich, dass die Kondensation der einzelnen Precursorpartikel soweit fortgeschritten ist, dass eine mechanisch stabile Mesostruktur erhalten wird.

Zur Verbesserung dieser Stabilisierung wurden verschiedene modifizierte Calcinierungsverfahren entwickelt, die sich in Gasatmosphäre, Heizrate, Endtemperatur und Haltezeit unterscheiden.^[59-61] Ebenso wurden schrittweise Calcinierungsverfahren mit wechselnder Gasatmosphäre wie die sogenannte „combined assembly of soft and hard“-Methode entwickelt.^[62] Dabei dient im ersten Schritt eine Calcinierung in Argonatmosphäre der Kondensation des anorganischen Precursors und der Zersetzung des organischen Templats zu einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff, der die Mesostruktur stabilisiert. In einem zweiten Calcinierungsschritt in Luftatmosphäre wird anschließend versucht, diese Stabilisierung durch Oxidation zu entfernen.

Generell ergibt sich das ideale Verfahren zur Templatentfernung aus den Limitierungen des jeweiligen Precursor/Templat-Systems. So müssen die Zersetzungstemperaturen des organischen Templats ermittelt werden und mit der Stabilität des anorganischen Precursormaterials verglichen werden.

3. Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die Mesostrukturierung von Polyoxometallaten mittels eindimensionaler, ionogener Diblockcopolymere als Template. Dabei sollte ausgehend von den Ergebnissen der Forschung am Lehrstuhl Anorganische Chemie I zur Mesostrukturierung von Heteropolyoxometallaten dieses Verfahren auch auf Vertreter der Isopolyoxometallate übertragen werden. Die Mesostrukturierung sollte hierbei über eindimensionale, polyelektrolytische Diblockcopolymere im wässrigen Medium erfolgen. Durch gezielte Einstellung des pH-Wertes während der Hybridbildung sollte sowohl die Protonierung der polyelektrolytischen Zylindermizellen gewährleistet werden, als auch die Ausbildung und Stabilisierung von Polyoxometallatclustern in Lösung.

Am Beispiel von Isopolyoxowolframaten sollte gezeigt werden, inwieweit die Mesostrukturierung eindimensionaler Zylindermizellen genutzt werden kann, um hierarchische Hybridnetzwerke herzustellen. In der Folge sollte durch geeignete Templatentfernung versucht werden, die Mesostruktur zu erhalten und den Polyoxometallatprecursor in das korrespondierende Oxid zu überführen. Ein wesentliches Ziel hierbei war die Erzeugung von Porosität und möglichst großen spezifischen Oberflächen. Zudem sollte überprüft werden, inwieweit die innere Oberfläche der Hybridzylinder zugänglich ist. Daraus sollten Erkenntnisse über die Kondensation der Precursorpartikel und somit das Sinterverhalten der Struktur gezogen werden. Zudem sollte untersucht werden, ob durch den begrenzten Raum, der den Polyoxometallatprecursoren in der Hülle der Zylindermizellen zu Verfügung steht, die Polymorphie der entstehenden Übergangsmetalloxidphasen im Zuge der Calcinierung beeinflusst werden kann. Die erzeugten Oxidmaterialien sollten zudem hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität zur photochemischen Detoxifizierung von Problemabwässern untersucht werden. Hierzu wurde für das mesoporöse Wolframoxid in einem Modellsystem der Abbau des Farbstoffs Rhodamin B angedacht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die selektive Templatentfernung aus einem anorganisch-organischen Hybridmaterial durch thermische Depolymerisation. Ein am Lehrstuhl Makromolekular Chemie II synthetisiertes Blockcopolymer mit einem bei niedrigen Temperaturen depolymerisierbaren Kernblock sollte als Edukt für die Herstellung eindimensionaler Zylindermizellen verwendet werden. Der zweite Block sollte in protonierter Form die Hybridbildung mit Isopolyoxomolybdatanionen ermöglichen. An diesen eindimensionalen Hybridzylindern sollte untersucht werden, ob der Kernblock dieser Zylindermizellen unter Strukturerhalt gezielt entfernt werden kann. Wiederrum sollte die

Zugänglichkeit der inneren Oberfläche überprüft werden. Der verbliebene Kohlenstoff in den Wänden der Zylinder sollte anschließend *in situ* carbidisiert werden. Das Entfernen des Kernblocks sollte den Kohlenstoffgehalt des Hybridmaterials soweit reduzieren, dass ein Überschuss an Kohlenstoff im Zuge der Carbidbildung vermieden wird. Das entstehende Molybdäncarbid sollte zudem auf katalytische Aktivität untersucht werden.

Des Weiteren sollte die Mesostrukturierung mittels ionogener Blockcopolymer-template ebenfalls für Isopolyoxomolybdate getestet werden. Im Gegensatz zu den Isopolyoxowolframaten ist eine einfache Templatentfernung mittels Calcinierung für das Molybdänsystem jedoch nicht möglich. Grund hierfür ist der relativ hohe Dampfdruck von $\text{Mo}^{\text{VI}+}$ bei relativ niedrigen Temperaturen, der zu einer Gasphasensinterung und damit zum Verlust der Mesostruktur führt. Diese Problematik sollte durch eine maßgeschneiderte, mehrstufige Calcinierungsmethode umgangen werden. Dabei sollte das Hybridmaterial in das entsprechende Carbid überführt werden. Ausgehend vom Carbid sollte eine Calcinierung unter Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks zur Ausbildung von $\text{Mo}^{\text{IV}+}$ bei gleichzeitiger Entfernung des verbliebenen Kohlenstoffs führen. Die ursprüngliche vliesartige hierarchische Struktur soll dabei erhalten bleiben. Durch eine anschließende Nitridierung sollte das inaktive MoO_2 in katalytisch aktives Molybdännitrid überführt werden. Die katalytische Aktivität entstehender Nitride soll dabei am Beispiel der Ammoniakspaltung untersucht werden.

4. Synopsis

Die vorgelegte Dissertation enthält drei Publikationen bzw. Manuskripte, die die Mesostrukturierung von Isopolyoxometallaten verschiedener Übergangsmetalloxide auf der Basis von eindimensionalen Blockcopolymeremplaten thematisieren.

Ausgehend von Arbeiten zur Mesostrukturierung von Heteropolyoxometallaten, die ebenfalls am Lehrstuhl Anorganische Chemie I durchgeführt wurden, wurde die Strukturierung kolloidaler Partikel auf der Mesoskala auf die Gruppe der Isopolyoxometallate übertragen. Ein zusätzlicher Aspekt dieser Arbeit war die Untersuchung verschiedener Verfahren zur Entfernung der verwendeten Blockcopolymeremplate. Des Weiteren wurden aus den oxidischen Übergangsmetallprecursoren reaktive Carbide und Nitride erzeugt, die hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht wurden.

Am Beispiel der Isopolyoxowolframate konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe dieser polyanionischen Precursorpartikel zu eindimensionalen, positiv geladenen Blockcopolymerzylindermizellen anorganisch-organische Hybridmaterialien hergestellt werden können. Durch einen einfachen Calcinierungsprozess konnte anschließend eine nahezu vollständige Entfernung des Polymeremplats aus dem Hybridmaterial erreicht werden. In der Hülle der entstandenen Hohlröhren konnte zudem ein Polymorph des Wolframoxids, das eigentlich nur bei hohen Temperaturen stabil ist, erzeugt werden.

Weiterhin wurden Isopolyoxomolybdate durch Blockcopolymerzylindermizellen mesostrukturiert, deren Kern bei niedrigen Temperaturen depolymerisierbar ist. So konnte in einem zweistufigen Calcinierungsverfahren zuerst der Kernblock entfernt werden. Im zweiten Pyrolyseschritt konnte der verbleibende Kohlenstoff des Coronablockes zur Bildung von Molybdäncarbidnanoröhren genutzt werden, deren katalytische Aktivität zusätzlich untersucht wurde.

Bei der Calcinierung mesostrukturierter, Molybdat-basierter Systemen trat bisher immer Gasphasensintern volatiler MoO_3 -Spezies auf, was zum Verlust der Mesostruktur im Zuge der Templatentfernung geführt hat. Dieses Problem konnte durch die Kontrolle der Sauerstoff fugazität im Zuge einer mehrstufigen Calcinierung gelöst werden. Zudem konnten die Molybdatnanodrähte in katalytisch aktives Molybdännitrid überführt werden.

4.1 Hierarchisch poröse Wolframoxidnanoröhren

Die Aktivität heterogener Metalloxidkatalysatoren wird maßgeblich von der Oberfläche und der Zugänglichkeit der aktiven Zentren bestimmt. Zur Generierung solcher hohen Oberflächen ist eine Strukturierung der Metalloxide auf der Mesoskala notwendig. Die Zugänglichkeit der Reaktionszentren wird dabei hauptsächlich durch eine hierarchische Porosität erreicht. Die Arbeit zeigt die Herstellung eines hierarchisch porösen Netzwerks aus eindimensionalen, nanokristallinen Metalloxidnanoröhren mit hohem Aspektverhältnis.

Zunächst wurden aus einem PB-*b*-P2VP Blockcopolymer durch Selbstassemblierung zu Zylindern und Kernquervernetzung ein eindimensionales Templat hergestellt. Anschließende Dispergierung in acidem Medium unter dem pK_a -Wert der P2VP-Corona führte zur Protonierung dieser. Die positiv geladenen PB-*b*-P2VP Zylindermizellen wurden als Templat für die Synthese eines anorganisch-organischen Hybridmaterials zusammen mit Ammoniummetawolframat als anorganischen Precursor verwendet. TEM- und SEM-Aufnahmen des synthetisierten Hybridmaterials bestätigten die Ausbildung eines vliesartigen Gefüges aus Hybridzylindern. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten die homogene Dispergierung der Polyoxometallatanionen in der Polymermatrix durch die Abwesenheit jeglicher Reflexe. Diese Beobachtung konnte durch TEM-Aufnahmen bestätigt werden.

Durch Charakterisierung des Hybridmaterials mittels Thermogravimetrie konnte die ideale Calciniertemperatur ermittelt werden. Eine Calciniertemperatur bei 490 °C für 5 min in Luftatmosphäre erwies sich als ausreichend, um das Polymertemplat unter Erhalt des vliesartigen Netzwerkes nahezu vollständig zu entfernen. Dabei nahm der Gesamtdurchmesser der Zylinder durch Sinterung um 20% von 50 nm auf 40 nm ab. In Physisorptionsmessungen wies das calcinierte Hybridmaterial eine Isotherme vom Typ IV auf, die den mesoporösen Charakter des Materials belegt. Die spezifische Oberfläche des Netzwerkes nahm im Zuge der Calciniertemperatur ebenfalls von 34 m²/g auf 25 m²/g ab. Eine Auswertung der Porengrößenverteilung nach der BJH-Methode zeigte zudem die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche der WO₃-Röhren durch Poren mit einem Durchmesser von 12 nm. Dieser Wert korrelierte mit dem Kerndurchmesser von 15 nm aus TEM-Messungen. Der Röhrencharakter des Materials konnte ebenso durch eine Grauskalenanalyse von HRTEM-Aufnahmen belegt werden. Röntgenographische Untersuchungen des calcinierten Materials zeigten, dass die Hülle der Hohlröhren aus nanoskopischen Kristalliten der orthorhombischen Phase des Wolframoxids, das für Gewöhnlich nur unter hohen Temperaturen stabil ist, bestand. Die Stabilisierung der orthorhombischen

Hochtemperaturphase des WO_3 bei Raumtemperatur ist dabei auf die geringe Kristallitgröße von weniger als 13 nm in den Wänden der Hohlröhren zurückzuführen. Zusätzliche SAED-Messungen bestätigten den polykristallinen Charakter der Probe. In photokatalytischen Messungen konnte zudem die Aktivität der synthetisierten WO_3 -Nanoröhren beim Abbau des Farbstoffes Rhodamin B nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen die Herstellung von hierarchisch porösen Wolframoxidnanoröhren der metastabilen orthorhombischen Phase aus einem Blockcopolymer-Isopolyoxometallat-Hybridmaterial durch einfache Calcinierung.

4.2 Selektive Templatentfernung zur Herstellung von Molybdäncarbid Nanoröhren

Die Herstellung poröser Übergangsmetallcarbide erfolgt hauptsächlich über Reduktion von Übergangsmetalloxiden durch gasförmige Kohlenstoffquellen in einem programmierten Temperaturverlauf. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die undefinierte Porosität der entstehenden Carbide.

Am Lehrstuhl Anorganische Chemie I wurde ein Carbidisierungsverfahren entwickelt, bei dem das Blockcopolymeremplat eines hexagonal geordneten, mesostrukturierten, anorganisch-organischen Hybridmaterials als *in situ* Kohlenstoffquelle genutzt werden kann. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Pyrolyse des gesamten Polymeremplats zur Ausbildung einer passivierenden Kohlenstoffschicht in den hexagonalen Poren des Carbid führt.

In dieser Arbeit wurde mit P2VP-*b*-PAMA ein modifiziertes Polymeremplat mit einem bei niedrigen Temperaturen depolymerisierbaren PAMA-Kern und einer protonierbaren P2VP-Hülle synthetisiert.

Durch Selbstassemblierung und Kernquervernetzung wurde zunächst ein eindimensionales Polymeremplat hergestellt. In einer TG-MS Messung an einem quervernetzten Polymerfilm konnte nachgewiesen werden, dass der PAMA-Kern der Zylindermizellen bereits bei einer Temperatur von 280 °C thermisch depolymerisiert wird, während die Zersetzung des P2VP-Blocks erst bei 395 °C einsetzte. Eine Dispergierung dieses Polymerfilms bei pH 3 führte zu einzelnen, polyelektrolytischen Zylindermizellen, die durch Zugabe von APM-Anionen in ein P2VP-*b*-PAMA/APM Hybridmaterial mit einer Oberfläche von 77 m²/g überführt werden konnten. Die hohe Oberfläche resultierte dabei aus einer hohen Oberflächenrauigkeit und der Ausbildung eines vliesartigen Netzwerks der Hybridzylinder.

Im Zuge einer Calcinierung in Vakuum bei 320 °C für 2 h wurde eine selektive, thermische Depolymerisation des PAMA-Kerns erreicht, was durch CHNO-Analysen bestätigt wurde. Dabei trat eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit durch Sinterung auf. Durch diese Sinterung nahm die spezifische Oberfläche des entstandenen Komposits auf 27 m²/g ab. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten einen röhrenartigen Charakter des Komposits und bestätigten die selektive Entfernung des PAMA-Kerns. Eine Zugänglichkeit der inneren Kanäle, die laut TEM-Aufnahmen einen Durchmesser 11 nm aufwiesen, konnte in einer BJH-Porenverteilung jedoch nicht nachgewiesen werden.

Nach der thermischen Depolymerisation des PAMA-Kerns konnte der verbliebene Kohlenstoff des P2VP-Block in einer zweiten Pyrolyse bei 700 °C für 2 h in Argon zu einer *in situ* Carbidsierung des Molybdätprecursors genutzt werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen nach der Carbidsierung zeigten, dass die vliesartige Struktur des Hybridmaterials konserviert werden konnte. Durch Diffraktion und CHNO-Analysen konnte die Ausbildung einer nanokristallinen Molybdänoxycarbidphase nachgewiesen werden. In N₂-Physisorptionsmessungen konnte die Zugänglichkeit der inneren Röhrenoberfläche durch ein Maximum für Poren mit 7 nm in der BJH-Porengrößenanalyse gezeigt werden. Zudem stieg die spezifische Oberfläche im Zuge der Carbidsierung auf 36 m²/g, was ebenfalls auf Zugänglichkeit der inneren Oberfläche hinweist. Das vliesartige Gefüge aus Molybdänoxycarbidnanoröhren wurde zudem erfolgreich in der katalytischen Spaltung von Ammoniak getestet.

Die Ergebnisse zeigen eine neue Syntheseroute zur Herstellung mesostrukturierter Carbide auf. Durch die selektive, partielle, thermische Depolymerisation eines Blockcopolymer-templats konnte der Kohlenstoffgehalt eines anorganisch-organischen Hybridmaterials reduziert werden. In einer anschließenden Carbidsierung konnte der verbliebene Kohlenstoff als *in situ* Kohlenstoffquelle genutzt werden.

4.3 Templatentfernung mittels Boudouard-Reaktion

Die oxidative thermische Entfernung von Polymertemplaten aus Molybdänoxid-basierten Hybridmaterialien gestaltet sich sehr schwierig. Grund hierfür ist die Tatsache, dass der bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Oxidationszustand Mo^{VI} einen hohen Dampfdruck aufweist. Dadurch kommt es während der Templatentfernung zu einer Sublimation von MoO_3 und dem Verlust der Mesostruktur in Folge von Ostwald-Reifung zu Mikrometer großen Kristallen.

Am Lehrstuhl AC I wurde ein mildes Verfahren zur Templatentfernung in CO_2 Atmosphäre entwickelt, bei dem die Sauerstofffugazität im Zuge der Pyrolyse kontrolliert werden kann. Dabei wird die Boudouard-Reaktion genutzt, durch die Molybdän in der Oxidationsstufe IV fixiert werden kann. Gleichzeitig wird das kohlenstoffhaltige Polymertemplat durch CO_2 oxidiert.

In einer ersten Calcinierung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Hybridmaterial in Argonatmosphäre in Molybdäncarbid überführt. Durch einen zweiten Pyrolyseschritt in CO_2 Atmosphäre sollte nun der verbleibende Kohlenstoff entfernt werden. Die Durchführbarkeit dieses neuartigen Verfahrens zur Templatentfernung wurde durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagt. Demnach kann der verbliebene Kohlenstoff des Polymertemplats durch CO_2 bis zu einer Temperatur von $780\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert werden, während MoC zu MoO_2 oxidiert wird. Diese Vorhersagen konnten durch TG-MS Messungen des MoC -Nanomaterials in CO_2 Atmosphäre bestätigt werden. Anhand von CHN-Analysen der entstandenen MoO_2 Nanodrähte konnte ein Kohlenstoffgehalt von 1,2 wt% ermittelt werden, was einer Abnahme von 96 % im Vergleich zum ursprünglichen Hybridmaterial entspricht. Die synthetisierten MoO_2 -Nanodrähte wiesen zudem eine hohe spezifische Oberfläche auf. Der Erhalt der Mesostruktur im Zuge sämtlicher Pyrolyseschritte konnte durch elektronenmikroskopische Messungen bestätigt werden.

Durch eine weitere Calcinierung in Sauerstoff konnte die MoO_2 Nanodrähte zudem in MoO_3 überführt werden, wodurch die Herstellung von maßgeschneiderten MoO_3 Nanomaterialien demonstriert wurde.

In einer zweiten Route wurden die MoO_2 Nanodrähte durch Ammonolyse bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ zu Molybdännitrid umgewandelt. Diese MoN -Nanodrähte wurden anschließend erfolgreich in der katalytischen Zersetzung von Ammoniak getestet.

Die Ergebnisse zeigen eine neue Syntheseroute zur Herstellung Molybdänoxid-basierter Mesostrukturen auf. Durch die Nutzung der Boudouard-Reaktion konnte das Problem der

Sublimation von MoO_3 im Zuge der Templatentfernung vermieden werden und der Kohlenstoff konnte nahezu vollständig entfernt werden. Mit der Überführung der MoO_2 -Nanodrähte in Molybdännitrid und dessen Test in der Ammoniakspaltung konnte zudem der praktische Nutzen dieses Verfahrens zur Templatentfernung gezeigt werden.

5. Verwendete Literatur

- [1] R. P. Feynman, *Caltech Engineering and Science* **1960**, 23, 22-36.
- [2] www.nobelprize.org (Zuletzt aufgerufen: 22.11.2016)
- [3] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J.Mater.Chem.* **2001**, 11, 2887-2894.
- [4] A. Scherzberg, J. H. Wendorff, *Nanotechnologie*, DeGruyter, Berlin, **2009**.
- [5] L. C. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2006**, 22, 2966-2967.
- [6] P. Serp, K. Phillippot, *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [7] <http://thomsonreuters.com/web-of-science/> (Zuletzt aufgerufen: 22.11.2016)
- [8] A. D. Maynard, R. J. Aitken, T. Butz, V. Colvin, K. Donaldson, G. Oberdorster, M. A. Philbert, J. Ryan, A. Seaton, V. Stone, S. S. Tinkle, L. Tran, N. J. Walker, D. B. Warheit, *Nature* **2006**, 444, 267-269.
- [9] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, *J.Mater.Sci.* **2011**, 46, 3669-3686.
- [10] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman, *Nanotechnology* **2005**, 16, 2346-2353.
- [11] A. Panacek, L. Kvitek, R. Pucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril, *J.Phys.Chem.B* **2006**, 110, 16248-16253.
- [12] <http://www.nanopartikel.info/files/downloads/Brosch%C3%BCre-BMBF-aktionsplan-nanotechnologie-2015.pdf> (Zuletzt aufgerufen: 22.11.2016)
- [13] G. Oberdorster, V. Stone, K. Donaldson, *Nanotoxicology* **2007**, 1, 2-25.
- [14] B. Nowack, T. D. Bucheli, *Environ. Pollut.* **2007**, 150, 5-22.
- [15] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl.Chem.* **1994**, 66, 1739-1758.
- [16] Z. Y. Yuan, B. L. Su, *J.Mater.Chem.* **2006**, 16, 663-677.

- [17] W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P. S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein, M. Tsapatsis, *Nat.Mater.* **2008**, 7, 984-991.
- [18] J. L. Cao, G. S. Shao, T. Y. Ma, Y. Wang, T. Z. Ren, S. H. Wu, Z. Y. Yuan, *J.Mater.Sci.* **2009**, 44, 6717-6726.
- [19] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, **2011**.
- [20] K. Wegner, E. P. Sotiris, in *Chemische Technik: Prozesse und Produkte* (Eds.: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), Wiley-VCH, Weinheim **2014**, 833-834.
- [21] L. Chen, J. Xu, J. D. Holmes, M. A. Morris, *J.Phys.Chem.C* **2010**, 114, 2003-2011.
- [22] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Current Opin. Colloid In.* **2001**, 6, 11-16.
- [23] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 687-691.
- [24] K. Ariga, J. P. Hill, Q. M. Ji, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2007**, 9, 2319-2340.
- [25] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J.Mater.Chem.* **1996**, 6, 511-525.
- [26] <http://archaeometallurgie.de/tag/bronzeguss/> (Zuletzt aufgerufen: 22.11.2016).
- [27] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710-712.
- [28] X. S. Zhao, F. B. Su, Q. F. Yan, W. P. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, Z. C. Zhou, *J.Mater.Chem.* **2006**, 16, 637-648.
- [29] F. Schüth, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2003**, 42, 3604-3622.
- [30] A. H. Lu, F. Schüth, *Adv.Mater.* **2006**, 18, 1793-1805.
- [31] Schubert U., N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2012**.
- [32] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098.
- [33] S. Förster, T. Plantenberg, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2002**, 41, 689-714.

- [34] P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Macromolecules* **1994**, 27, 2414-2425.
- [35] P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem.Mater.* **2002**, 14, 3284-3294.
- [36] A. Walther, A. S. Goldmann, R. S. Yelamanchili, M. Drechsler, H. Schmalz, A. Eisenberg, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2008**, 41, 3254-3260.
- [37] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
- [38] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv.Colloid Interface Sci.* **2013**, 189, 21-41.
- [39] A. Sayari, *Chem.Mater.* **1996**, 8, 1840-1852.
- [40] A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia, J. Y. Chane-Ching, *Nat.Mater.* **2004**, 3, 394-397.
- [41] M. Tiemann, *Chem.Eur.J.* **2007**, 13, 8376-8388.
- [42] R. S. Yelamanchili, A. Walther, A. H. E. Müller, J. Breu, *Chem.Comm.* **2008**, 489-491.
- [43] M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A. H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2012**, 45, 6981-6988.
- [44] M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu, A. H. E. Müller, *Small* **2012**, 8, 2636-2640.
- [45] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, **1983**.
- [46] Berzelius J.J., *Ann.Phys.(Leipzig)* **1826**, 82, 369-392.
- [47] P. Gouzerh, M. Che, *Actualite Chimique* **2006**, 9-22.
- [48] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, *Chem.Rev.* **1998**, 98, 327-357.
- [49] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem.Rev.* **1998**, 98, 219-237.
- [50] D. E. Katsoulis, *Chem.Rev.* **1998**, 98, 359-387.

- [51] F. Y. Li, L. Xu, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 4024-4034.
- [52] D. K. Walanda, R. C. Burns, G. A. Lawrance, E. I. Nagy-Felsobuki, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1999**, 311-321.
- [53] K. F. Jahr, J. Fuchs, *Angew.Chem., Int.Ed.* **1966**, 5, 689-699.
- [54] D. G. Kurth, D. Volkmer, M. Ruttorf, B. Richter, A. Müller, *Chem.Mater.* **2000**, 12, 2829-2831.
- [55] B. Z. Tian, X. Y. Liu, C. Z. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. H. Xie, B. Tu, D. Y. Zhao, *Chem.Comm.* **2002**, 1186-1187.
- [56] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem.Mater.* **1996**, 8, 2068-2079.
- [57] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem.Mater.* **2004**, 16, 2918-2925.
- [58] Q. H. Li, M. L. Amweg, C. K. Yee, A. Navrotsky, A. N. Parikh, *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, 87, 45-51.
- [59] S. M. Chang, R. A. Doong, *Chem.Mater.* **2005**, 17, 4837-4844.
- [60] M. A. Vuurman, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J.Mol.Catal.* **1993**, 84, 193-205.
- [61] C. Tao, L. L. Xu, J. G. Guan, *Chemical Eng. J.* **2013**, 229, 371-377.
- [62] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. Disalvo, U. Wiesner, *Nat.Mater.* **2008**, 7, 222-228.

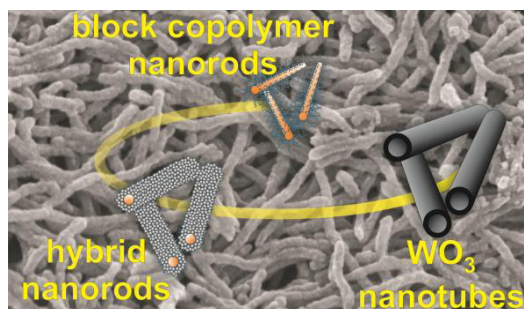
6. Ergebnisse

6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

*Martin Schieder,^a Thomas Lunkenbein,^a Thomas Martin,^a Wolfgang Milius,^a
Gudrun Auffermann,^b and Josef Breu^{*a}*

Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

Erschienen in: *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*, 381-387.



^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^b Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany

*josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde zusammen mit Prof. *Josef Brey* und Dr. *Thomas Lunkenbein* erarbeitet. Mein Anteil an dieser Veröffentlichung bestand aus der Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente. Dr. *Thomas Lunkenbein* führte die HRTEM-Messungen durch und half bei wissenschaftlichen Diskussionen. *Thomas Martin* führte die Rietveld-Verfeinerung durch. Dr. *Wolfgang Milius* half bei der Auswertung kristallographischer Messungen. Dr. *Gudrun Auffermann* führte die CHN-Analysen durch.

Verfasst wurde die Publikation von Prof. *Josef Brey* und mir.

Mein geschätzter Eigenanteil beläuft sich auf ca. 75%.

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 381

Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph†

Martin Schieder,^a Thomas Lunkenbein,^a Thomas Martin,^a Wolfgang Milius,^a Gudrun Auffermann^b and Josef Breu^{*a}

A simple route towards highly crystalline and hierarchically porous tungsten oxide nanotubes is presented. Interestingly, due to the limited wall thickness, the metastable orthorhombic high-temperature polymorph could be stabilized for the first time at room temperature without doping. In brief, ammonium metatungstate (AMT) is grafted over core-crosslinked poly(butadiene)-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PB-*b*-P2VP) nanorods at pH 3. Coulomb interactions between protonated PB-*b*-P2VP nanorods (pK_a 4.5) and metatungstate anions promote hybrid formation. Subsequent calcination of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material at 490 °C results in a non-woven structure of hierarchically porous and crystalline, orthorhombic tungsten oxide nanotubes as confirmed by electron microscopy, X-ray diffraction, and nitrogen physisorption.

Received 3rd September 2012
Accepted 15th October 2012

DOI: 10.1039/c2ta00169a

www.rsc.org/MaterialsA

1 Introduction

Performance of heterogeneous catalysts is limited by the accessibility of the active sites and crystallinity.^{1,2} Consequently, to increase the specific surface area, in recent years, much attention has been focused on the synthesis of transition metal oxides on the nanoscale.^{3–5}

Different physical or chemical routes like anodic growth, chemical vapor deposition, or surfactant-assisted techniques have been explored to synthesize nanostructured, crystalline transition metal oxides.^{6–8} However, under operating conditions the appreciable specific surface areas of nanoscopic catalysts tend to be diminished by aggregation and Ostwald ripening.⁹ Hierarchically structured materials where nanocrystals are incorporated into the walls of mesoporous materials limit the crystal growth by the confined space of the walls.¹⁰ Additionally, in catalysis mass transport is fostered by porosity.¹¹

Among transition metal oxides, tungsten oxide (WO₃) being an electroactive material has attracted considerable interest for potential applications as electrochromic layers, as sensor devices, or in solar cells.^{12–14} Until now, nanoporous WO₃ has

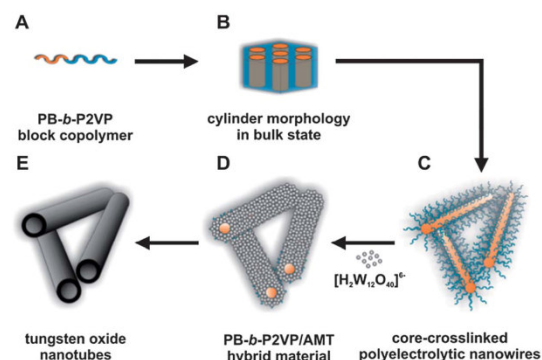
been mostly synthesized by sol-gel chemistry applying tungsten hexachloride and uncharged block copolymers like Pluronic as structure-directing templates.^{15–17} For instance, evaporation-induced self-assembly (EISA) has been used to obtain mesoporous WO₃/TiO₂-films.¹⁸ Several authors also reported a similar sol-gel process using urea as the structure-directing agent to obtain WO₃ on the nanoscale.^{19,20} An alternative approach has been proposed by Sadakane and co-workers.²¹ Three-dimensionally ordered mesoporous WO₃-materials were obtained by infiltrating ammonium metatungstate (AMT) solution into the voids of spherical, monodisperse powder of poly(methyl methacrylate) and subsequent calcination at 500 °C, which were tested as photocatalysts.

The main obstacle for such templating routes to mesoporous WO₃ is macrophase separation. Generally, the time scale of hydrolysis and condensation of precursors has to be matched with the kinetics of hybrid formation and possibly mesophase formation of the template. Consequently, changes in concentration, solvent mixture composition, pH or temperature will crucially alter the morphology of the hybrid materials obtained and thereby influence the resulting inorganic nanostructures.²² Contrary to this, large aspect ratio polyelectrolytic polymer nanorods render formation of hybrid materials into a robust process by strong Coulomb interactions between inorganic (oligo-)anions and rigid cationic templates. Oligoanions represent (meta-)stable intermediates on the way to three-dimensional (3D) polymeric oxides and applying them as inorganic building blocks offers a good degree of control over the condensation kinetics. Furthermore, precipitation/sedimentation of large aspect ratio nanorods of the hybrid material inevitably will lead to voluminous non-woven networks which

^aLehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de; Fax: +49 921-552788; Tel: +49 921-552531

^bMax-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA analysis of the PB-*b*-P2VP/AMT hybrid material, Rietveld refinement of tungsten oxide nanotubes, UV-Vis absorption spectrum of tungsten oxide nanotubes, UV-Vis spectra of RhB without tungsten oxide nanotubes, and UV-Vis spectra of RhB with commercial TiO₂ photocatalyst. See DOI: 10.1039/c2ta00169a



Scheme 1 Schematic route to tungsten oxide nanotubes: self-assembly of the PB-*b*-P2VP block copolymer (A), core-crosslinking of cylinder morphology in the bulk state (B), dissolution of the rigid cylindrical template at pH 3 (C), formation of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material by addition of AMT (D), and calcination in an oxidative atmosphere resulting in tungsten oxide nanotubes (E).

are expected to deliver large surface areas of mesostructured oxides consecutively produced by pyrolysis.

Here we prepared self-standing non-woven mesoporous nanotubes with highly crystalline WO_3 walls obtained from aqueous solution by applying ionizable, core-crosslinked polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PB-*b*-P2VP) nanorods²³ (Scheme 1) while AMT was used as an inexpensive tungsten source.

2 Experimental section

2.1 Synthesis of the PB-*b*-P2VP diblock copolymer

The PB-*b*-P2VP diblock copolymer was synthesized as described elsewhere.²⁴ Gel permeation chromatography (GPC) was used to determine the molecular weight of the first block (polybutadiene) and the polydispersity index (PDI) of the diblock copolymer. ¹H-NMR was used to calculate the overall molecular weight and composition of the diblock copolymer. The resulting PB-*b*-P2VP polymer had a molecular weight of 60 kg mol⁻¹ and a weight content of 81 wt% P2VP with a PDI of 1.02. These weight fractions of the polymer were chosen to direct a cylindrical morphology in the bulk state with PB-cylinders embedded in a P2VP matrix.

2.2 Core-crosslinking of PB-*b*-P2VP

For core-crosslinking of PB-*b*-P2VP films were cast by evaporating a 10 wt% solution of PB-*b*-P2VP in CHCl_3 and 1 wt% of the photoinitiator Lucirin TPO (BASF). After solvent evaporation the films were placed under a UV lamp (cut-off < 350 nm) and crosslinked for 2 h. Subsequently, Soxhlet extraction was performed for 2 days in THF to remove unlinked fractions of the polymer.

2.3 Synthesis of tungsten oxide nanotubes

After crosslinking, 100 mg of PB-*b*-P2VP-films were dispersed in 500 mL of aqueous HCl (0.001 molar) by stirring for at least

2 weeks. To preserve the high aspect ratios of the nanorods we refrained from sonication. Hybrid materials were synthesized by drop wise addition of this dispersion to a solution of 400 mg AMT ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) (ABCR) in 500 mL aqueous HCl (0.001 molar) under vigorous stirring. Addition of the template dispersion instantly leads to the formation of a white precipitate. The suspension was then aged for another 30 min. The white precipitate was collected, purified by centrifugation (7000 rpm, 5 min), and washed seven times with water to remove residual chloride, ammonium, and excess of AMT. Finally, the hybrid material was freeze-dried.

2.4 Removal of the PB-*b*-P2VP template and crystallization of the walls

The removal of PB-*b*-P2VP was carried out by calcination in a closed tube furnace at 490 °C (ramping rate: 3 °C min⁻¹) for 5 min under constant air flow. The resulting material was tinted yellow.

2.5 Characterization of the hybrid materials and oxide nanotubes

PXRD (powder X-ray diffraction) patterns were recorded using a PANalytical X'pert Pro diffractometer fitted with a solid state X'Celerator detector. The diffractometer was operated with Cu K α radiation (1.54187 Å, 40 kV, 40 mA) in reflection mode. N_2 physisorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb 1. Prior to measurements the samples were degassed under high vacuum at 120 °C for 24 h. Specific surface areas were calculated using the five-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. SEM (scanning electron microscopy) was performed on a Zeiss LEO1530 FESEM. Previously, the hybrid material was coated on silica platelets and sputtered with a 1.3 nm platinum film. For TEM (transmission electron microscopy) a Zeiss CEM 902 electron microscope operating at 80 kV was used. Therefore, the samples were dissolved in ethanol, and dropped on a carbon-coated copper grid. HRTEM was conducted on a Philips CM200 FEG operating at 200 kV. The measurements were conducted by the use of lacey carbon coated copper grids. FTIR (Fourier-transformed infrared spectroscopy) was performed using a Perkin-Elmer Spectrum 100 series FT-IR spectrometer equipped with a universal ATR sampling accessory. TGA (thermogravimetric analysis) was performed on a Linseis L81-077 thermobalance over the temperature range 25–800 °C in dynamic air. The heating rate was 3 °C min⁻¹. The chemical composition of the hybrid material and tungsten oxide nanotubes was determined by elemental analysis. The contents of H, C, and N were quantitatively determined by the combustion technique (TrueSpec Micro, LECO). The analytical results were derived from three independent measurements each for 2–3 mg of a grained sample. UV-Vis spectra were measured by a Cary 300 spectrometer supplied by Varian. The UV-Vis absorption spectrum was recorded on a UVIKON XL (Bio-Tek Instruments).

2.6 Photocatalytic activity measurements

The photocatalytic activity of tungsten oxide nanotubes was tested in terms of decoloration of Rhodamine B (RhB). The UV source

was a 450 W Hg lamp. The distance between the UV lamp and the reactor was 10 cm. For the measurement 0.02 g of tungsten oxide nanotubes and 20 mL of RhB (2×10^{-5} mol L $^{-1}$) aqueous solution were mixed together in a quartz glass reactor under stirring. The reaction solution was magnetically stirred in the dark for 30 min prior to irradiation to establish the adsorption/desorption equilibrium of the dye on the catalyst surface. At given irradiation intervals, 1.5 mL of the sample were taken out and separated by centrifugation at 5000 rpm for 10 min. UV-Vis spectra were taken for the supernatant in the range of 400–650 nm.

3 Results and discussion

3.1 PB-*b*-P2VP-AMT hybrid nanowires

TEM micrographs of core-crosslinked PB-*b*-P2VP nanorods dispersed in HCl at pH 3 are shown in Fig. 1A and B. The contrast can be attributed to the different electron penetrability of the PB-core and the P2VP-brush. Diameters of approximately 30 ± 9 nm and 100 ± 11 nm were found for the PB-core and the complete PB-*b*-P2VP nanorods, respectively. The surface of the nanorods appeared smooth and typically the rods had lengths of 2.4 μ m leading to aspect ratios of approximately 24.

At pH 3 the P2VP-brush is expected to be fully protonated. Moreover, whereas at this pH the metatungstate anion ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$) is the predominant species,^{25–27} some condensation to various other polyoxotungstate clusters is expected. Upon combining the oligoanions with the polycationic PB-*b*-P2VP nanorods they were grafted on the template *via* electrostatic interactions.

TEM micrographs (Fig. 1C and D) showed that the core-brush structure was maintained during hybrid formation as

indicated by the contrasts of the PB-core (bright) and the P2VP/AMT-brush (dark). The diameter of the PB-*b*-P2VP-AMT nanorods was 50 ± 2 nm, while the core diameter was 19 ± 2 nm. The reduction of the overall diameter of the nanorods by 50% is mostly due to coiling/collapse of the P2VP-brush induced by counter balancing the cationic charges of P2VP by the highly charged $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Additionally, SEM images of the hybrid material (Fig. 2A–C) revealed the surface of the PB-*b*-P2VP-AMT nanorods to be rather rough as a consequence of infiltration of $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ into the P2VP-brush. Tilting the stage (Fig. 2A) showed the hybrid material to be a non-woven, spaghetti-like assembly of large aspect ratio nanorods displaying accessible open macropores between singular rods.

Grafting of $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ over wormlike PB-*b*-P2VP was furthermore characterized by FTIR analysis. The FTIR spectra of parent AMT, core-crosslinked PB-*b*-P2VP nanorods, and PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material are shown in Fig. 3A–C, respectively. AMT possesses six characteristic bands: the broad vibration at 1400 cm $^{-1}$ is attributed to NH_4^+ counter ions. The three bands at 927, 869 and 731 cm $^{-1}$ are typical modes for metatungstate clusters with a Keggin-type structure and can be attributed to $\nu(\text{W}-\text{O}_t)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ and $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$.²⁸ The shoulders at 960 and 896 cm $^{-1}$ can be assigned to W–O and W–O–W vibrations of AMT.²⁹ As expected, the hybrid material lacked the vibration at 1400 cm $^{-1}$ indicating complete removal of ammonia counter ions by washing. Charge neutrality was rather assured by the template. Besides the ammonium band, in a first approximation the spectrum of the hybrid material was a simple superposition of the template and metatungstate. A closer look revealed a blue shift of the W–O–W stretching vibration to

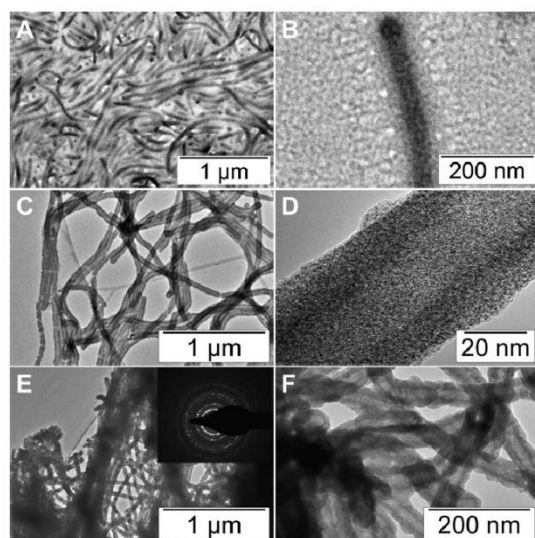


Fig. 1 TEM images of rigid core-crosslinked PB-*b*-P2VP cylindrical template (A and B), PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material (C and D) and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (E and F) (inset: SAED pattern of tungsten oxide nanotubes) at different magnifications.

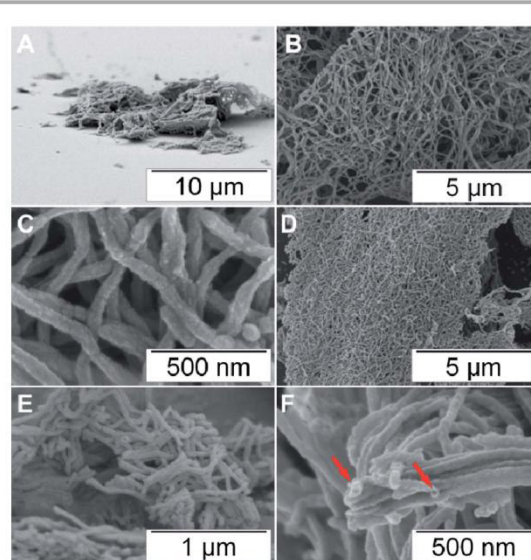


Fig. 2 SEM images of PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material (A–C) and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (D–F) at different magnifications. The red arrows denote open nanotubes.

6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

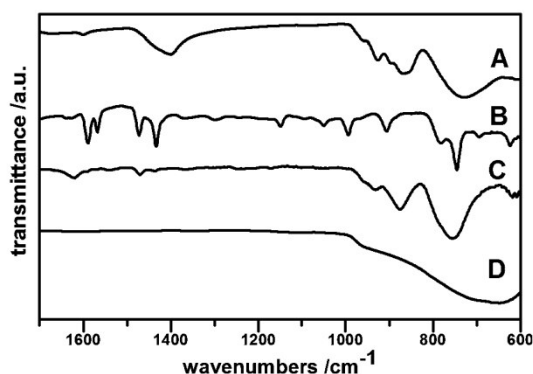


Fig. 3 FTIR spectra of pure AMT precursor (A), core-crosslinked PB-*b*-P2VP (B), PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material (C) and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (D).

756 cm⁻¹ for the hybrid material which most likely was due to local electrostatic interactions between the [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ and the cationic template. All together these FTIR results suggested the intactness of the metatungstate anion and the incorporation of these clusters into the polymeric matrix.

The homogeneous dispersion of [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ within the P2VP-brush was further corroborated by the absence of any reflections in the recorded PXRD pattern (Fig. 4B) indicating an amorphous nature of the hybrid material. In line with this, in HRTEM measurements of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material no nanocrystals or lattice planes could be spotted (Fig. 1D).

The carbon content of the hybrid material as determined by elemental analysis was 24 wt% (Table 1). Assuming charge neutrality and a fully protonated template a carbon content of 22 wt% would be expected which is in good agreement with observations.

N₂ physisorption experiments of as-synthesized PB-*b*-P2VP-AMT nanorods showed a Type IV isotherm, indicating a mesoporous material (Fig. 5A). The pore condensation was, however,

Table 1 Structural details of PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C

	PB- <i>b</i> -P2VP-AMT hybrid material	Tungsten oxide nanotubes
Diameter core [nm]	19 ± 2	15 ± 2
Diameter brush [nm]	50 ± 2	40 ± 4
BET surface area [m ² g ⁻¹]	34	25
Chemical composition ^a	23.8/2.1/3.1	1.9/n.d./0.6
C/H/N [wt%]		
Crystallinity	Amorphous	Orthorhombic

^a From elemental analysis; n.d. not detected (limit of detection 0.07 wt%).

spread over a rather wide partial pressure range indicating that the pore diameters were not well defined and possibly may be attributed to interparticle wedge pores. The surface area as obtained from 5 point BET calculations was 34 m² g⁻¹.

Assuming a spherical geometry with a diameter of 1.4 nm (ref. 30) and a dense packing of metatungstate anions in the brush volume, an upper limit (P2VP contribution neglected) of the density of the brush of 3.29 g cm⁻³ could be estimated, while the PB-core has a density of 1 g cm⁻³. Taking the diameter as determined by TEM, neglecting surface roughness of the hybrid nanorods, and assuming that the caps are closed, a specific surface area of the hybrid material of 27 m² g⁻¹ would be expected. Considering the list of assumptions the agreement with observations was fair.

3.2 Calcination of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material and conversion to tungsten oxide nanotubes

The thermal decomposition of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material during the calcination process was investigated by TGA measurements in air (Fig. S1†). A constant mass was obtained at 490 °C accompanied by a total mass loss of 23% which

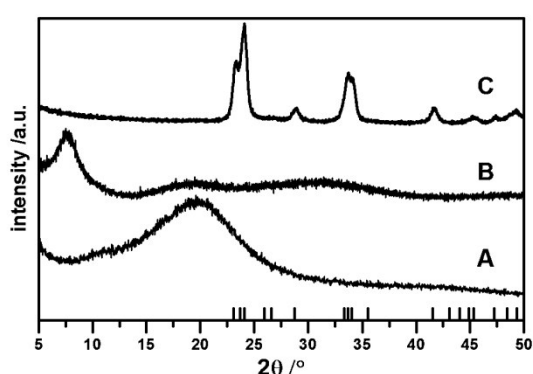


Fig. 4 PXRD patterns of core-crosslinked PB-*b*-P2VP nanorods (A), PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material (B), and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (C). The row of tick marks indicates the peak positions of orthorhombic WO₃ (JCPDS file no. 20-1324).

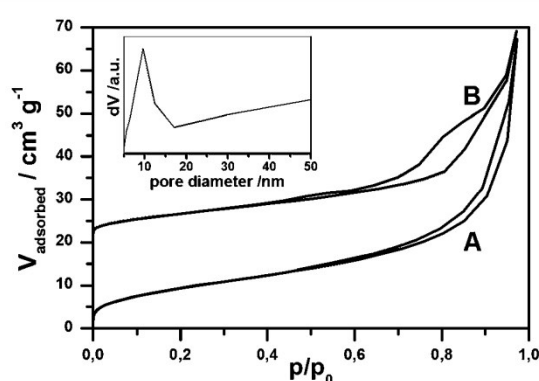


Fig. 5 N₂-physisorption measurements of PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material (A) and tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (B) (isotherm B is vertically shifted by +20 cm³ g⁻¹ for better visibility); inset: BJH pore-size distribution of tungsten oxide nanotubes.

corresponded to the carbon content of the hybrid material (Table 1). Therefore, calcination of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material at 490 °C for 5 min was considered to be appropriate for complete removal of the template. The residual carbon content after calcinations was less than 2% (Table 1).

Despite removal of template the non-woven mesostructure did not collapse during calcinations. TEM measurements (Fig. 1E and F) of the calcined tungsten oxide material still showed a strong contrast between the core and wall suggesting a tubular structure. Because of the decomposition of the template, the inner diameter of the tube decreased by 20% as compared to the core of the hybrid material to 15 ± 2 nm. The outer diameter of the nanotubes decreased by 20% as compared to the hybrid material to 40 ± 4 nm. A typical wall thickness of 13 nm was observed which was considerably thinner than the brush of the hybrid nanorods. The shrinkage may be attributed to the removal of the P2VP-brushes, the condensation of metatungstate units to WO_3 and its consequent densification by sintering during calcination.

SEM images underlined the intactness of the non-woven, spaghetti-like structure and at least partial opening of the nanotube-caps (Fig. 2D–F) suggesting that some part of the inner surface of the nanotubes might have become accessible. However, since gaseous decomposition products of the polymer had been able to escape during pyrolysis, the nanotubes would be expected to be accessible in any case, even if the end-caps would not have been removed.

FTIR measurements of tungsten oxide nanotubes (Fig. 3C) showed only one broad band around 650 cm^{-1} , which matches well with spectra of crystalline WO_3 ,³¹ while the features of AMT disappeared. Moreover, no vibrations of the residual polymer were present indicating a complete decomposition of the organic template.

Interestingly, the PXRD pattern of tungsten oxide nanotubes exhibited several reflections (Fig. 4C) which could be assigned to orthorhombic WO_3 (JCPDS file no. 20-1324). In the bulk, this metastable high temperature polymorph of WO_3 can only be stabilized at room temperature by doping with Ti.^{32,33} Without doping bulk metastable orthorhombic WO_3 readily transforms to the stable monoclinic form.³⁴ It has been shown that transition temperatures of WO_3 polymorphs depend crucially on the crystal size.³⁵ Small crystal sizes favor the orthorhombic phase, which in the bulk phase is stable only above 350 °C. Extrapolating published data,³⁵ the orthorhombic phase would be expected to become more stable than the monoclinic phase at room temperature with particle sizes smaller than 20 nm. This would explain why in the nanocrystalline form, as observed in the walls of the tungsten oxide nanotubes, doping is no longer necessary and the metastable orthorhombic polymorph of WO_3 could be stabilized at ambient temperature. Rietveld refinement of tungsten oxide nanotubes applying the published structural data³⁶ yielded particle sizes of 26.3 ± 8.2 nm for orthorhombic WO_3 nanocrystals assembled in the walls of the nanotubes (Fig. S2†). Generally, this volume weighted crystallite size derived from the Rietveld refinement is shifted to higher values as compared to the number weighted crystallite size distribution obtained from electron microscopy. Details of the Rietveld

refinement can be found in the ESI (Table S1 and S2†). The limited size of the nanocrystals which were furthermore confined to walls thinner than 13 nm could explain the stabilization of the metastable orthorhombic WO_3 phase at room temperature after calcination of the PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material at 490 °C.

The diffusive selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset in Fig. 1E) confirmed the production of polycrystalline WO_3 in the walls of the mesostructured material.

A comparison of HRTEM images of PB-*b*-P2VP-AMT hybrid material and tungsten oxide nanotubes affirmed the conversion of the amorphous hybrid material into crystalline WO_3 upon pyrolysis (Fig. 6). The observed crystal plane spacing of 3.8 Å corresponded to the first allowed reflection of the 00*l*-series (002) for orthorhombic WO_3 (inset in Fig. 6A). The tubular character was also confirmed by a grey-scale analysis (Fig. 6B). Apparently, oxidative heat treatment condensed and crystallized the polytungstate precursors within the polymeric P2VP-brush yielding extended polycrystalline WO_3 agglomerates which constituted the stable walls of the nanotubes.

During calcination the BET surface area decreased by 26% to $25\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Fig. 5B). Applying tube dimensions as observed in TEM and assuming that inner tube surfaces are accessible, a specific surface area of $21\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ can be estimated for tungsten oxide nanotubes. Most likely, crystallization of the walls leads to a density which was closer to expectations ($\rho = 7.65\text{ g cm}^{-3}$, from Rietveld refinement) and therefore, the agreement with observed surface areas improved as compared to the hybrid materials. Since the surface roughness was still neglected in the estimation, the specific surface areas nevertheless were underestimated.

The shape of the physisorption isotherm of tungsten oxide nanotubes indicated capillary condensation of much better defined pore sizes as compared to the hybrid material. This feature corroborated accessibility of the nanotubes with a better defined inner diameter. Additionally, Barrett–Joyner–Halenda (BJH) pore-size distribution analysis (inset in Fig. 5) revealed a rather sharp peak at pore diameters of approximately 10 nm. Considering the pronounced roughness of the wall surfaces, this value was in good agreement with typical inner tube diameters determined by TEM. Compared to commercial WO_3 ($S_{\text{BET}} = 5.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), tungsten oxide nanotubes exhibited a surface area which was increased by a factor of 5.³⁷ The specific surface area of $25\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ for tungsten oxide nanotubes is lower than the values found for ordered, mesoporous WO_3 in the

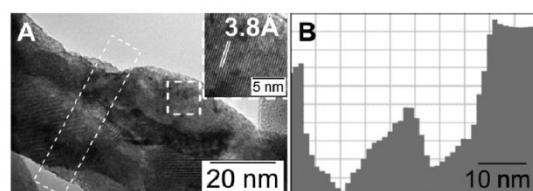


Fig. 6 HRTEM image of tungsten oxide nanotubes obtained by calcination at 490 °C (A) and grey-scale analysis of the cross-section through the respective nanotubes (B).

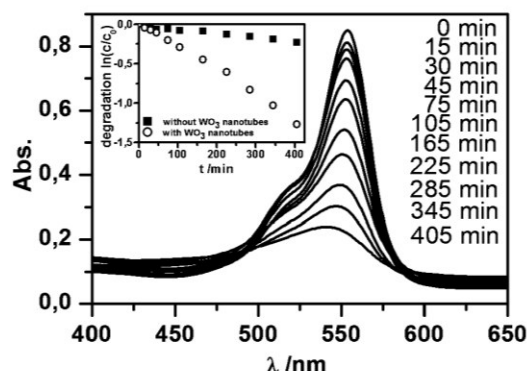


Fig. 7 Successive UV-Vis spectra of RhB photocatalytic degradation in the presence of tungsten oxide nanotubes. The inset shows the plot of degradation $\ln(c/c_0)$ as a function of irradiation time. Quadrangles: without tungsten oxide nanotubes; circles: with tungsten oxide nanotubes.

monoclinic form,¹⁶ but significantly higher than what has been found for mesoporous, Ti-stabilized orthorhombic WO_3 .³⁴

WO_3 is a greenish-yellow, wide band-gap semiconductor. The UV-Vis absorption spectrum of tungsten oxide nanotubes is shown in Fig. S3.† Applying the Kubelka–Munk method, the band-gap of the tungsten oxide nanotubes was calculated to be 3.4 eV. In line with the nanocrystalline nature of the walls, this is significantly larger than what has been reported for bulk α - WO_3 (2.7 eV).³⁸

3.3 Photocatalysis measurements

As a preliminary test, the photocatalytic activity of tungsten oxide nanotubes was determined by degradation of the organic dye RhB under UV irradiation. The presence of tungsten oxide nanotubes leads to a much faster decoloration of the organic dye which is represented by the decrease of the absorption band of RhB at 552 nm. The slight blue shift of the absorption maximum indicates the formation of *N*-diethylated intermediates during photocatalytic degradation of RhB.³⁹ For comparison the degradation of RhB without tungsten oxide nanotubes was measured under the same conditions (Fig. S4†). The inset in Fig. 7 shows the $\ln(c/c_0)$ versus irradiation time, where c and c_0 are the intensities of the absorbance peak at 552 nm at the reaction time and the initial time. The results revealed that the presence of tungsten oxide nanotubes significantly increased the photodegradation reaction of RhB under UV light.

Since WO_3 was shown to degrade also other pollutants like phenol, the photocatalytic performance is unlikely to be related to a sensitizing effect.⁴⁰ Nevertheless, compared to a commercial TiO_2 photocatalyst (P25, Evonik), where a complete decoloration was reached within 30 min of irradiation (Fig. S5†), the efficiency of tungsten oxide nanotubes is inferior.

4 Conclusions

In conclusion, a simple route to hierarchically porous non-woven assemblies of WO_3 nanotubes using commercial

polyoxotungstate as an inorganic precursor and a pre-designed, polyelectrolytic polymer as a template is presented. By calcination of the hybrid material in air at relatively mild temperatures (490 °C), the organic template was completely removed while the precursor condensed, crystallized, and sintered in the wall and mesostructured, crystalline WO_3 was obtained showing a surface area of 25 m² g⁻¹. Most interestingly, due to confinement, the walls of the nanotubes were constructed by polycrystalline assembly of the metastable, orthorhombic polymorph of WO_3 which is stabilized by a crystallite nanosize effect.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor A.H.E. Müller (University of Bayreuth) for access to polymer synthesis equipment, Professor R. Schlögl (Fritz-Haber Institute, Berlin) for access to HRTEM and Professor R. Kniep (Max Planck Institute, Dresden) for access to elemental analysis. The authors acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) and the Bavarian Elite Support Program.

Notes and references

- 1 J. N. Kondo and K. Domen, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 835–847.
- 2 T. Ressler, A. Walter, Z.-D. Huang and W. Bensch, *J. Catal.*, 2008, **254**, 170–179.
- 3 P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496–499.
- 4 P. Behrens, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1996, **35**, 515–518.
- 5 M. Fröba, R. Kohn, G. Bouffaud, O. Richard and G. van Tendeloo, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2858–2865.
- 6 S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan and A. C. Dillon, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 763–766.
- 7 A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul and K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **612**, 112–120.
- 8 K. K. Zhu, H. Y. He, S. H. Xie, X. Zhang, W. Z. Zhou, S. L. Jin and B. Yue, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **377**, 317–321.
- 9 L. Kundakovic and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 1998, **179**, 203–221.
- 10 W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P. S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein and M. Tsapatsis, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 984–991.
- 11 Z. Y. Yuan and B. L. Su, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 663–677.
- 12 C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, **60**, 201–262.
- 13 X. L. Li, T. J. Lou, X. M. Sun and Y. D. Li, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5442–5449.
- 14 H. D. Zheng, Y. Tachibana and K. Kalantar-zadeh, *Langmuir*, 2010, **26**, 19148–19152.
- 15 T. Brezesinski, D. Fattakhova-Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti and B. M. Smarsly, *Small*, 2006, **2**, 1203–1211.
- 16 L. Li, M. Krissanasraanee, S. W. Pattinson, M. Stefik, U. Wiesner, U. Steiner and D. Eder, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7620–7622.

6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

View Article Online

Paper

Journal of Materials Chemistry A

- 17 L. G. Teoh, Y. M. Hon, J. Shieh, W. H. Lai and M. H. Hon, *Sens. Actuators, B*, 2003, **96**, 219–225.
- 18 J. H. Pan and W. I. Lee, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 847–853.
- 19 K. Hara, Z. G. Zhao, Y. Cui, M. Miyauchi, M. Miyashita and S. Mori, *Langmuir*, 2011, **27**, 12730–12736.
- 20 Z. G. Zhao and M. Miyauchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 7051–7055.
- 21 M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, W. Ueda and R. Abe, *Chem. Commun.*, 2008, 6552–6554.
- 22 Q. S. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1147–1160.
- 23 R. S. Yelamanchili, A. Walther, A. H. E. Müller and J. Breu, *Chem. Commun.*, 2008, 489–491.
- 24 A. Walther, A. S. Goldmann, R. S. Yelamanchili, M. Drechsler, H. Schmalz, A. Eisenberg and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3254–3260.
- 25 D. L. Kepert and J. H. Kyle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 133–137.
- 26 J. J. Cruywagen and I. F. J. Vandermerwe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1701–1705.
- 27 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, in *Chemie der Elemente*, Wiley-VCH, Weinheim, 1st rev. edn, 1990, ch. 23, pp. 1297–1306.
- 28 Z. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, **17**, 38–41.
- 29 B. L. George, G. Aruldas and I. L. Botto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11**, 1421–1423.
- 30 M. Valigi, D. Gazzoli, A. Cimino and E. Proverbio, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 11318–11326.
- 31 C. G. Granqvist, in *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995, ch. 3, pp. 41–45.
- 32 B. Pecquenard, H. Lecacheux, J. Livage and C. Julien, *J. Solid State Chem.*, 1998, **135**, 159–168.
- 33 N. W. Thomas, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1991, **47**, 588–597.
- 34 S. Balaji, Y. Djaoued, A. S. Albert, R. Brüning, N. Beaudoin and J. Robichaud, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3940–3948.
- 35 M. Boulova and G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, 2002, **167**, 425–434.
- 36 E. Salje, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1977, **33**, 574–577.
- 37 D. Chen and J. H. Ye, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 1922–1928.
- 38 Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin and H. M. Cheng, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 6746–6751.
- 39 J. Y. Li, W. H. Ma, C. C. Chen, J. C. Zhao, H. Y. Zhu and X. P. Gao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **261**, 131–138.
- 40 M. A. Gondal, M. N. Sayeed and A. Alarfaj, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **445**, 325–330.

Hierarchically Porous Tungsten Oxide Nanotubes with Crystalline Walls Made of the Metastable Orthorhombic Polymorph†

Martin Schieder,^a Thomas Lunkenbein,^a Thomas Martin,^a Wolfgang Milius,^a Gudrun Auffermann,^b and Josef Breu^{*a}

Supplementary Information

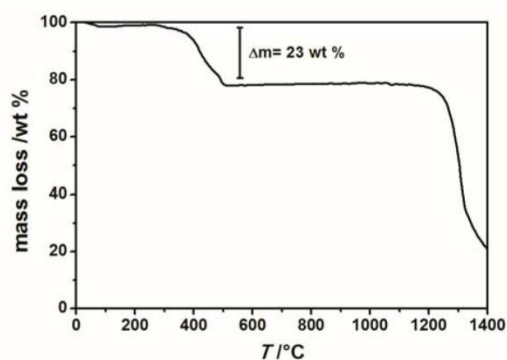


Fig. SI 1 Thermogravimetric analysis of PB-*b*-P2VP/AMT hybrid material from 25 to 1400 °C in dynamic air (heating rate 3 °C min⁻¹).

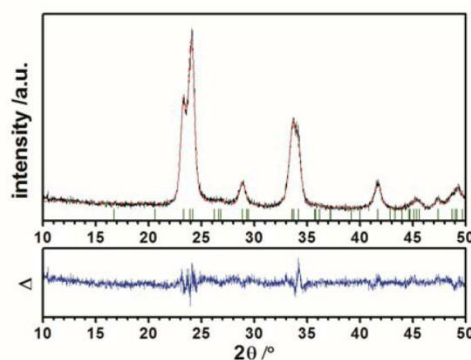


Fig. SI 2 XRD data (black), calculated Rietveld refinement (red), and difference pattern (blue) for tungsten oxide nanotubes. Tick marks (green) indicate calculated peak positions of orthorhombic WO₃.

Table S1 Refinement parameters for tungsten oxide nanotubes

Space group	Pmnb
R(wp)	9.025
R(p)	6.822
R(bragg)	1.094
Cell constants [Å]:	
a	7.436 (14)
b	7.506 (14)
c	7.706 (12)
Zero point correction:	0.25 (18)
Isotropic temperature factors have not been refined.	

6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry A
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

Table S2 Refined atomic parameters and interatomic distances [Å] of orthorhombic WO₃

Atom	x	y	z
W1	0.25	0.02322 (61)	0.01858 (64)
W2	0.25	0.0204 (10)	0.53060 (83)
O1	0	0	0
O2	0.5	0	0
O3	0	0	0.5
O4	0.5	0.5	0
O5	0.25	0.2692 (32)	0.0468 (82)
O6	0.25	0.2788 (38)	0.4541 (60)
O7	0.25	0.009 (16)	0.2620 (23)
O8	0.25	0.9591 (94)	0.7658 (24)
W1-O1	1.8726 (41)	W2-O3	1.8801 (41)
W1-O2	1.8726 (41)	W2-O4	1.8801 (41)
W1-O5	1.859 (31)	W2-O5	1.977 (38)
W1-O6	1.846 (36)	W2-O6	2.028 (35)
W1-O7	1.879 (23)	W2-O7	2.072 (21)
W1-O8	2.007 (31)	W2-O8	1.869 (26)

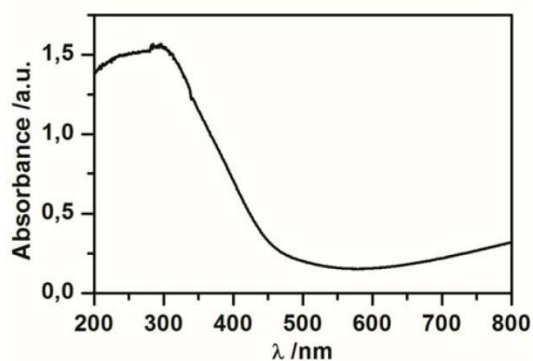


Fig. SI 3 UV-Vis absorption spectrum of tungsten oxide nanotubes.

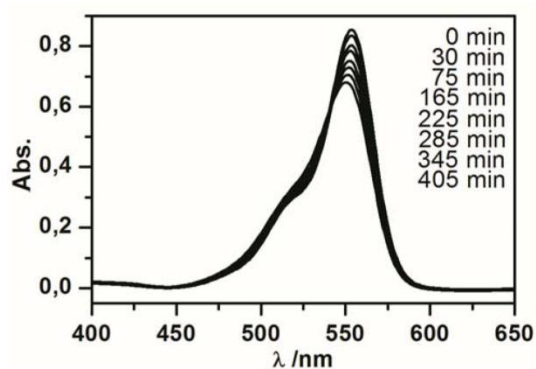


Fig. SI 4 UV-Vis absorption spectra of RhB solution as a function of irradiation time without tungsten oxide nanotubes.

6.1 Hierarchically porous tungsten oxide nanotubes with crystalline walls made of the metastable orthorhombic polymorph

Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry A
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012

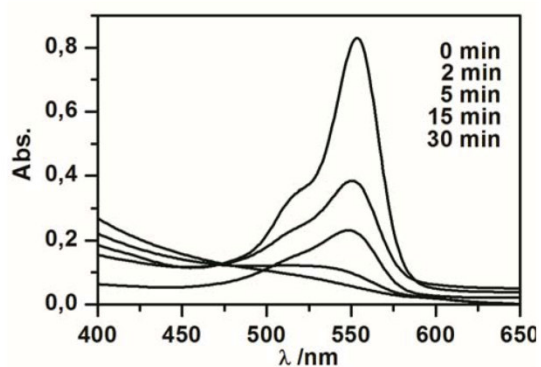


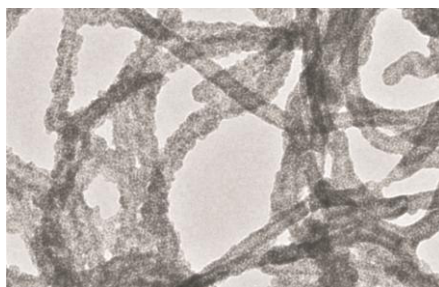
Fig. SI 5 UV-Vis absorption spectra of RhB solution as a function of irradiation time with commercial TiO₂ (P25, Evonik) photocatalyst.

6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

*Martin Schieder,^a Thomas Lunkenbein,^b Carina Bojer,^a Martin Dulle,^c Julia vom Stein,^d Gudrun Auffermann,^e Tina Löbling,^f Judith Schöbel,^f Holger Schmalz,^f and Josef Breu^{*a}*

Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

Erschienen in: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2015**, 641, 1829-1834.



^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^b Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

^c Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^d Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Abteilung Heterogene Katalyse, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

^e Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany

^f Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

*josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde zusammen mit Prof. *Josef Breu* und Dr. *Holger Schmalz* entwickelt. Mein Anteil an dieser Veröffentlichung bestand aus der Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente. Dr. *Martin Dulle* führte die SAXS-Messung durch. *Carina Bojer* führte zusammen mit Dr. *Holger Schmalz* und *Tina Löbling* die Polymersynthese durch. *Julia vom Stein* führte die Katalysemessungen durch. Dr. *Thomas Lunkenbein* war verantwortlich für elektronenmikroskopische Messungen. Dr. *Gudrun Auffermann* führte CHNO-Analysen durch. *Judith Schöbel* führte Charakterisierungen des verwendeten Polymers durch.

Verfasst wurde die Publikation von Prof. *Josef Breu* und mir.

Mein geschätzter Eigenanteil beläuft sich auf ca. 66%.

Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

Martin Schieder,^[a] Thomas Lunkenbein,^[b] Carina Bojer,^[a] Martin Dulle,^[c]
Julia vom Stein,^[d] Gudrun Auffermann,^[e] Tina Löbbling,^[f] Judith Schöbel,^[f]
Holger Schmalz,^[f] and Josef Breu*^[a]

Dedicated to Professor Yuri Grin on the Occasion of His 60th Birthday

Keywords: Organic-inorganic hybrid composites; Template synthesis; Template removal by depolymerization; Non-woven network; Calcination

Abstract. The carbon content of mesostructured organic-inorganic hybrid material of a cylindrical block copolymer template of poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(allyl methacrylate) (P2VP-*b*-PAMA) and ammonium paramolybdate (APM) could be reduced by thermal depolymerization. By calcination in vacuo at 320 °C the PAMA core can be completely removed while the remaining P2VP brush preserves the mesostructure. The P2VP-APM composite can then be carburized in-

situ to MoO₃C_y in a second pyrolysis step without any additional carbon source but P2VP. The molybdenum oxycarbide nanotubes obtained, form hierarchically porous non-woven structures, which were tested as catalyst in the decomposition of NH₃. They proved to be catalytically active at temperatures above 450 °C. The activation energy was estimated from an Arrhenius Plot to be 127 kJ·mol⁻¹.

Introduction

Ammonia is one candidate currently explored as hydrogen carrier molecule to replace fossil fuels in mobile applications.^[1] The energy stored is recovered by decomposition, which requires highly active heterogeneous catalysts. Up to now, this field is dominated by rare and expensive noble met-

als.^[2] In a pioneering work, *Levy and Boudart* showed that the catalytic activity of group 6 transition metal carbides is similar or even surpassing those of noble metals.^[3] Traditional carburization methods are based on high temperature reactions of metals with carbon.^[4] However, these approaches result in coarse grained carbides with low accessible surface area. For high surface area temperature programmed reduction of transition metal oxides to form carbides has been applied.^[5]

The synthesis of hierarchically porous carbides that would promote mass transport, requires structuring of oxidic inorganic precursor on the mesoscale applying appropriate structure directing agents.^[6] We have previously shown that organic templates applied for mesostructuring heteropolyacids can concomitantly be used as carbon source to drive the carburization of oxidic precursors.^[7] With poly(butadiene)-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PB-*b*-P2VP) used as template, the ratio of metal cations and the carbon content could, however, not be adjusted post formation of the hybrid material in order to meet the stoichiometry required for a quantitative carbide formation. The walls of the mesostructured transition metal carbide obtained were consequently found to be coated by a thin layer of carbon formed by pyrolysis from the excess of carbon. The removal of the residual carbon inside the pores proved impossible leading to partial blockage of the inner surface area.^[8] To obtain carbon-free mesostructured transition metal carbides the carbon content needs to be reduced prior to the carburization step without loss of the mesostructure.

It was shown for SBA-15, that despite stepwise removal of a poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly

* Prof. Dr. J. Breu

Fax: +49-921-55-2788

E-Mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I

Universität Bayreuth

Universitätsstr. 30

95440 Bayreuth, Germany

[b] Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft

Abteilung für Anorganische Chemie

Faradayweg 4-6

14195 Berlin, Germany

[c] Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Universität Bayreuth

Universitätsstr. 30

95440 Bayreuth, Germany

[d] Max-Planck Institut für Kohlenforschung

Abteilung für Heterogene Katalyse

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

[e] Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe

Nöthnitzer Straße 40

01187 Dresden, Germany

[f] Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II

Universität Bayreuth

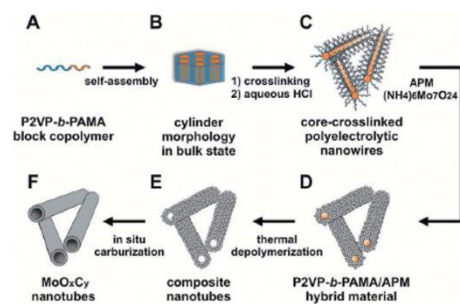
Universitätsstr. 30

95440 Bayreuth, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201500219> or from the author.

(ethylene oxide) (Pluronic P123) template by acidic ether cleavage followed by solvent leaching of the detached block, the mesostructure is preserved.^[9]

Herein, we explore thermal depolymerization of an appropriate template to reduce the carbon content of the hybrid material prior to carburization. Ammonium paramolybdate [APM: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$] was used as molybdenum precursor together with rigid, tailor-made poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(allyl methacrylate) P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer cylindrical brushes as structure-directing agent. Coulomb interactions between the protonated P2VP brush^[10] and the isopolyoxomolybdate lead to robust hybrid formation (Scheme 1D). The PAMA core of this diblock copolymer allows on one hand for crosslinking of the formed hexagonal microphase (Scheme 1B) to obtain rigid nanowires to be applied as template (Scheme 1C). On the other hand, the low depolymerization temperature later allows for facile removal of the core of the hybrid materials, whereas the P2VP brush stabilizes the mesostructure (Scheme 1E). During subsequent carburization, the P2VP brush further serves as carbon source to obtain mesostructured carbide (Scheme 1F).



Scheme 1. Schematic route to molybdenum oxycarbide nanotubes: self-assembly of P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer (A) and crosslinking of the hexagonally packed PAMA cylinders in the bulk state (B), dissolution of rigid cylindrical template in aqueous HCl (C), addition of APM precursor for hybrid formation (D), thermal depolymerization of PAMA core (E) and carburization of P2VP brush to MoO_xC_y nanotubes (F).

Results and Discussion

P2VP-*b*-PAMA/APM Hybrid Nanowires

SAXS measurements of the self-assembled and crosslinked P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer film (Scheme 1B, Figure S1, Supporting Information) showed the formation of a hexagonally ordered microstructure, which corresponds to cylindrical PAMA domains embedded in a P2VP matrix. The radius of these hexagonally ordered domains was calculated to be 110 nm. The diameter of the cylindrical PAMA domains was calculated to be 27.4 nm.

The crosslinked polymer film can be dispersed into cylindrical nanobrushes by HCl. TEM images of the P2VP-*b*-PAMA nanobrushes confirmed the formation of rigid cylinder micelles

(Figure S2, Supporting Information). The diameter of the PAMA core is 30 nm, which is in line with the value from SAXS measurements of the hexagonal bulk film. The overall diameter of the cylinders including the charged P2VP-brush is estimated to be 85 nm.

Decomposition temperatures of the individual blocks were determined by TG-MS of the hexagonal bulk films (Figure 1). The PAMA block decomposed at 280 °C, the corresponding MS signal indicates the release of a propene-fragment ($m/z = 41$).^[11] The degradation of the P2VP brush commenced at significantly higher temperatures (> 395 °C) as indicated by a MS signal of pyridine ($m/z = 79$).^[12] The small peak of the propene fragment observed at higher decomposition temperature (395 °C) might either be attributed to a delayed release of PAMA due to a coating of P2VP at the core-shell transition zone or to a decomposition of the pyridine ring to a fragment of $m/z = 41$ as reported in the literature.^[12] Since the cumulative mass loss (25 %) up to 320 °C corresponds with the weight content of PAMA in the block copolymer the latter explanation appears more likely.

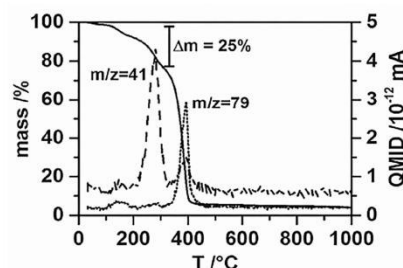


Figure 1. TG-MS measurement of P2VP-*b*-PAMA block copolymer (solid line) and quasi multiple ion detection (QMID) signals of propene fragment of PAMA ($m/z = 41$, dashed line) and pyridine ($m/z = 79$, dotted line).

The hybrid formed between positively charged P2VP-*b*-PAMA nanobrushes and APM was amorphous (Scheme 1D, Figure 2A). No phase segregation of the crystalline inorganic

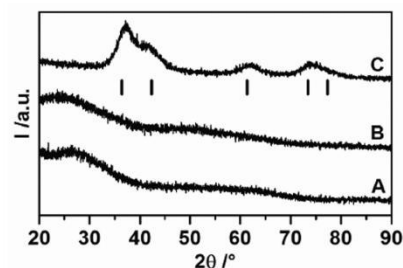


Figure 2. XRD measurements of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material (A), composite after thermal depolymerization in vacuo (B), and MoO_xC_y nanotubes after carburization in argon atmosphere (C). The row of tick marks indicates the peak positions of cubic MoC_{1-x} (ICSD 77157).

precursor was observed suggesting that the paramolybdate was homogeneously incorporated, most likely as molecular moiety into the P2VP brush.

SEM images of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material exhibited well dispersed singular hybrid cylinders that upon drying agglomerated into a spaghetti-like non-woven network (Figure 3, SEM hybrid). The surface of the hybrid cylinders is rather rough due to incorporation of paramolybdate clusters. TEM measurements of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid cylinders confirmed the homogeneous incorporation of the paramolybdate into the P2VP brush (Figure 3, TEM hybrid). The diameter of the cylinders derived from TEM measurements is $49 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$. The relatively large error may be attributed to the surface roughness. The diffuse pattern of the selected area electron diffraction (SAED) measurement indicated an amorphous material and further verified the homogeneous incorporation of paramolybdate in the P2VP brush (inset, Figure 3, TEM hybrid). This observation is also confirmed by a homogeneous contrast in the high angel annular dark field scanning TEM (HAADF-STEM) images (Figure 3, STEM hybrid). In HAADF-STEM the contrast is due to Rutherford scattering being proportional to Z^2 . HRTEM images of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material again underline the high surface roughness of the hybrid cylinders with a caterpillar-like shape (Figure 3, HRTEM hybrid).

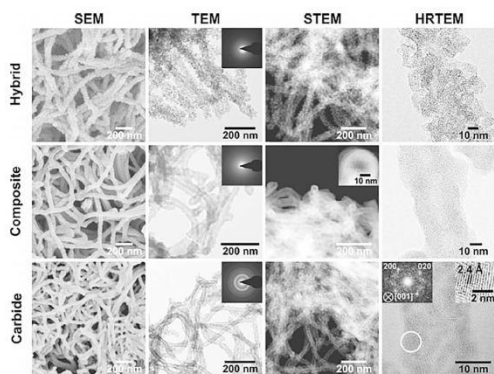


Figure 3. SEM, TEM, STEM, and HRTEM images of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material, composite after thermal depolymerization in vacuo and MoO_3C_n nanotubes after carburization in argon atmosphere (inset in TEM column: SAED). The left inset in the HRTEM of the carbide denotes a power spectrum of the marked region of interest viewed along [001] of cubic MoO_3C_n .

N_2 -physisorption measurements of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material exhibited a type II isotherm with a slight hysteresis indicating a mesoporous material with interparticular pores (Figure 4A). The specific surface area was calculated to be $77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation. This value appears rather high and can be designated to the non-woven network and the high surface roughness of the hybrid cylinders as observed in electron microscope images. BJH (Barret-Joyner-Halenda) pore-size distribution showed a

broad distribution of pores in line with this view (inset Figure 4A).

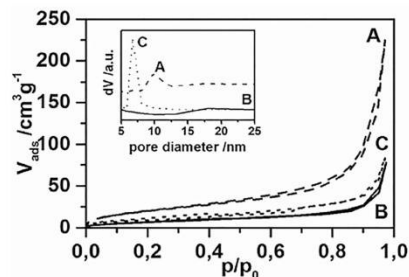


Figure 4. N_2 physisorption measurements of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material (dashed line, A), composite after thermal depolymerization in vacuo (solid line, B) and MoO_3C_n nanotubes after carburization in argon atmosphere (dotted line, C). (Inset: corresponding BJH-pore size distribution).

The carbon content of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid cylinders was determined to be 39.3% by elemental analysis (Table 1).

Removal of PAMA Core from P2VP-*b*-PAMA/APM Hybrid Material

As discussed above, TG-MS of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer cylinders (Figure 1) suggests that the PAMA block may selectively be depolymerized at 320°C . TG-MS of the hybrid material in helium atmosphere (Figure S3, Supporting Information) confirmed that the depolymerization temperature is not significantly affected by the presence of paramolybdate in the P2VP brush. Therefore the PAMA core was removed quantitatively and selectively by heating the hybrid material at 2 h in vacuo. By this depolymerization, the carbon content could indeed be reduced from 39.3 wt% to 28.8 wt% (Table 1). The nitrogen content increased during calcination by 53% to 4.9 wt%, which is due to the removal of the nitrogen free PAMA block. The oxygen content decreased slightly by 3% to 21.0 wt%.

XRD measurements of the hybrid material after calcination in vacuo showed no changes in the amorphous character of the resulting composite material (Figure 2B).

Additional SEM images revealed the intactness of the non-woven network (Figure 3, SEM composite), while the surface roughness decreased. It is not clear at this point whether the stability of the mesostructure is solely assured by P2VP chains or, as would be expected at a temperature of 320°C , whether by condensation of the hydroxyl groups of adjacent paramolybdate moieties a stable inorganic scaffold started to be formed. Condensation would be supported by the slight decrease of the oxygen content observed. An increased contrast between the core and the shell of the composite cylinders after vacuum calcination revealed a tubular character as shown in the TEM images (Figure 3, TEM composite). The fact that the tubes did not collapse to cylinders during removal of the

6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

Table 1. Structural details of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material, of composite after thermal depolymerization in vacuo and MoO₃C_y nanotubes after carburization in an argon atmosphere.

	P2VP- <i>b</i> -PAMA/APM hybrid material	Argon calcined composite	MoO ₃ C _y nanotubes
Diameter core ^{a)} /nm	–	13 ± 1	11 ± 1
Diameter brush ^{a)} /nm	49 ± 7	40 ± 5	25 ± 3
BET surface area /m ² ·g ^{−1}	77	27	36
C/H/N/O content /wt %	39.3/4.9/ 3.2/21.6	28.8/2.5/ 4.9/21.0	26.8/0.3/ 0.9/4.3
Crystallinity	amorphous	amorphous	nanocrystalline

a) From TEM analysis.

PAMA block might indicate that indeed an inorganic scaffold is formed during the depolymerization at 320 °C. The overall diameter of the cylinders decreased by 18 % to 40 nm ± 5 nm (Table 1) due to smoothening of the surface roughness. The inner diameter of the tube is 13 nm ± 1 nm. The SAED pattern (inset, Figure 3, TEM composite) of the material was still diffuse and corroborated the amorphous state observed in the XRD measurements (Figure 2B). STEM images of the composite also showed a clear contrast between the walls and the empty center of the cylinders indicating the formation of hollow tubes (Figure 3, STEM composite). The inset moreover shows pore caps with a diameter of 14 nm. HRTEM measurements of the composite (Figure 3, HRTEM composite) confirmed the decrease of surface roughness as observed in SEM images. Additionally, the amorphous state and the homogeneous dispersion of the molybdenum oxide were still evident.

Calcination of the P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material in vacuo led to a decrease of the specific surface area by 65 % to 27 m²·g^{−1}, which can be attributed to the aforementioned decrease of surface roughness (Figure 4B). Additionally, sintering and densification of the tube walls might also contribute to the drop of surface area. Somewhat in contrast to the STEM images, BJH-pore-size distribution of the composite (inset, Figure 4B) showed no maximum. This would suggest that the inner surface of the tubes is not accessible. This in turn may be attributed to the closed end-caps and a non-porous nature of the walls.

In situ Carburization of the Molybdenum Oxide Walls

TG-MS of the hybrid material (Figure S3, Supporting Information) suggests that pyrolysis of the P2VP block sets in at around 395 °C. Most likely due to the catalytic activity of molybdenum in its neighborhood, the pyridine moiety no longer is released unfragmented as observed for the pristine polymer template. Rather complete fragmentation to propene (*m/z* = 41) is observed.

According to the literature^[7] carburization of the molybdenum walls was achieved in argon atmosphere at 700 °C for 2 h. No additional carbon source was needed. The carbon content of the P2VP brush remaining in the composite was fully sufficient. XRD measurements after carburization showed broad reflections at 36°, 42°, 61°, 73° and 77° 2θ (Figure 2C) that can be indexed with a face-centered cubic cell of MoC_{1−x} (ICSD 77157) or molybdenum oxycarbide MoO₃C_y. The carbon content decreased only slightly by 7 % to 26.8 wt % during

the carburization step. The residual carbon is mostly converted to molybdenum carbide (Table 1). Nitrogen was almost completely removed in this step and its content decreased by 82 % to 0.9 wt %. The oxygen content decreased by 80 % from 21.0 wt % to 4.3 wt % during carburization. The presence of this low but significant amount of oxygen suggests the formation of a molybdenum oxycarbide species rather than pure molybdenum carbide.

SEM images after carburization displayed the preservation of the non-woven structure (Figure 3, SEM carbide). No obvious changes in surface roughness upon carburization could be observed. The preservation of the tubular character after carburization was confirmed by TEM images (Figure 3, TEM carbide). The average diameter of the tubes decreased by 38 % to 25 nm. This fact can be explained by further densification of the walls during carburization. The inner diameter decreased only slightly to 11 nm ± 1 nm. The powder rings observed in SAED furthermore affirm the formation of a nanocrystalline material (inset, Figure 3, TEM carbide). The decrease of the wall-thickness is also approved by STEM images (Figure 3, STEM carbide). HRTEM images underline the tubular character with molybdenum oxycarbide nanocrystals in the walls (Figure 3, HRTEM carbide). The spacing of 2.4 Å seen in the right inset corresponds to the (111) plane of MoO₃C_y. The power spectrum viewed along the [001] direction (left inset) as well shows reflections that can be related to cubic MoC_{1−x} or MoO₃C_y. SAED indexing of the marked region also verified the formation of MoC_{1−x} or MoO₃C_y (Figure S4, Supporting Information).

The shape of the adsorption isotherm of the molybdenum oxycarbide nanotubes in N₂ physisorption measurements is similar to the isotherm of the composite (Figure 4C). The specific surface area, however, increased by 33 % to 36 m²·g^{−1}. This increase in surface area most likely can be attributed to gaining access to the inner pore walls during carburization. BJH yields a maximum at 7 nm (inset, Figure 4C), which is significantly smaller than the inner diameter seen in TEM micrographs (Figure 3, TEM carbide). This offset of the two methods might be due to constricted end-caps of the open tubes.

Additionally, the hierarchically porous molybdenum oxycarbide non-wovens were tested as catalyst in the decomposition of NH₃. As shown in Figure 5, the molybdenum oxycarbide nanotubes are catalytically active at temperatures above 450 °C. The activation energy was estimated from an Arrhenius Plot (inset, Figure 5) to be 127 kJ·mol^{−1}. This value is 20 %

lower than previously reported results for molybdenum oxycarbide ($156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[7] In addition, the oxygen content in the MoO_xC_y nanotubes is reduced by 65 % compared to our previous report.^[7] Thus it seems likely that the lower oxygen content of the molybdenum oxycarbide nanotubes might enhance the catalytic activity. However, the activation energy of the benchmark system of pure hexagonal molybdenum carbide ($89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is not reached.^[14]

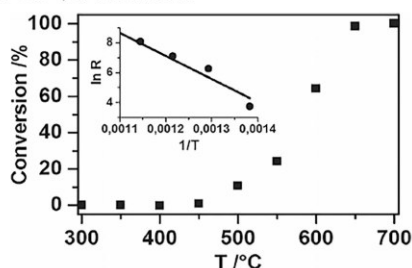


Figure 5. Catalytic decomposition of NH_3 over MoO_xC_y nanotubes from 300 to 700 °C. (Inset: Arrhenius Plot obtained from decomposition of NH_3 over MoO_xC_y).

Conclusions

Applying cationic, cylindrical P2VP-*b*-PAMA nanobrushes as a structure directing agent allows reducing the carbon content of hybrid materials initially formed to be reduced by thermal decomposition of the PAMA block. The depolymerization step is well separated from the pyrolysis of the P2VP brush. The P2VP preserves the mesostructure despite removal of the core and at the same time it may serve as carbon source for carburization of the mesostructured oxidic transition metal precursor.

Experimental Section

Synthesis of Poly(2-vinylpyridine)-block-poly(allylmethacrylate): The diblock copolymer was synthesized via sequential living anionic polymerization in THF. Size exclusion chromatography (eluent THF) was used to determine the number-average molecular weight of the P2VP block and the polydispersity index (PDI) of the diblock copolymer. The overall number-average molecular weight of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer was determined by ^1H NMR to $M_n = 74 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PDI = 1.10) with a PAMA content of 25 wt %. This composition was chosen to obtain a cylindrical microstructure in the bulk state with hexagonally packed PAMA cylinders in a P2VP matrix. Further details on the synthesis and characterization of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer are provided in the Supporting Information.

Crosslinking of P2VP-*b*-PAMA and Synthesis of P2VP-*b*-PAMA/APM Hybrid Material: Crosslinking of P2VP-*b*-PAMA films and dispersing of the nanobrushes was conducted as published.^[10] Hybrid materials were synthesized by dropwise addition of 500 mL of a dispersion of 200 mg P2VP-*b*-PAMA in aqueous HCl (0.001 M) to a solution of APM [400 mg, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$] (Alfa Aesar) in aqueous HCl (500 mL, 0.001 M) under vigorous stirring. Separation and purification of the hybrid material was carried out as published.^[10]

Removal of P2VP-*b*-PAMA Template and Carburization: The removal of PAMA core was carried out by calcination under vacuum (10^{-3} mbar) in a closed tube furnace at 320 °C (ramping rate $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) for 2 h. The resulting material was black. Carburization was accomplished by heating the calcined composite material in an argon atmosphere to 700 °C (ramping rate $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) for 2 h.

Characterization: SAXS data were measured using the small-angle X-ray system "Double Ganesha AIR" (SAXSLAB, Denmark). The X-ray source of this laboratory-based system is a rotating anode (copper, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japan) providing a micro-focused beam. The data are recorded with a position sensitive detector (PILATUS 300K, Dectris). The circularly averaged data were normalized to incident beam, sample thickness and measurement time. To fit the scattering data the program Scatter was used.^[13] XRD (X-ray diffraction) patterns were recorded with a PANalytical X'pert Pro diffractometer fitted with a solid state X'Celerator detector. The diffractometer was operated with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (1.541874 \AA , 40 kV, 40 mA) in reflection mode. N_2 physisorption measurements were carried out with a Quantachrome Autosorb 1. Prior to the measurements the samples were degassed under high vacuum at 120 °C for 24 h. Specific surface area was calculated using the five-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. SEM (scanning electron microscopy) was performed with a Zeiss LEO1530 FESEM. TEM (transmission electron microscopy) and HRTEM measurements were recorded with a Cs corrected FEI TITAN 80-300 using an acceleration voltage of 300 kV. The samples were placed on lacey carbon coated copper grids. TG-MS (thermogravimetric analysis coupled with mass spectroscopy) was performed with a Netzsch STA 449 from 25 °C to 1000 °C in helium atmosphere. The chemical composition of the materials was determined by elemental analysis. The contents of H, N, and O were quantitatively determined by carrier-gas hot-extraction technique (TCH 600, LECO) and the content of C by a combustion technique (C200, LECO). The analytical results derive from three independent measurements each of 5–7 mg of a grained sample. The catalytic activity was tested in a fixed-bed reactor equipped with a quartz tube (6 mm diameter) fitted with a porous quartz frit. The reactor was loaded with about $25(\pm 1)$ mg of the catalyst. For testing the catalytic activity, the reactor was fed with pure ammonia (BOC grade 3.8 N, SV 15000 mL $\text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). In a typical NH_3 conversion experiment, the reactor temperature was raised from 300 °C to 700 °C with heating steps of 50 °C ($16.7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). At each temperature step, the reaction equilibrated for 30 min; within the 30 min, four data points were recorded under steady-state conditions. Reaction products were analyzed with a Agilent 3000 Micro Gas Chromatograph (MolSieve 5 Å and PLOT U columns and TCD detector, H_2 and Ar as carrier gases).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): SAXS measurement of crosslinked P2VP-*b*-PAMA film, TEM images of dispersed P2VP-*b*-PAMA nanowires, TG-MS measurement of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material, HRTEM and SAED of molybdenum carbide nanotubes, detailed synthesis and characterization of P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor R. Schlögl (Fritz-Haber Institute, Berlin) for access to HRTEM, Professor S. Förster (University of Bayreuth) for access to SAXS, Professor F. Schüth (Max Planck Institute, Mülheim) for catalytic tests, Professor A. Greiner (University of Bayreuth) for supply with polymers, Bianca Uch (MCII, University of Bayreuth) for GPC measurements and Professor C. Felser (MPI CPFS,

6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

Journal of Inorganic and General Chemistry

ZAAC

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

www.zaac.wiley-vch.de

ARTICLE

Dresden) for access to elemental analysis. This work was supported by the German Science Foundation (Grant SFB 840).

References

- [1] a) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; b) F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6278–6289; c) C. H. Christensen, T. Johannessen, R. Z. Sorensen, J. K. Nørskov, *Catal. Today* **2006**, *111*, 140–144.
- [2] a) A. Amano, H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4201–4204; b) F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3124–3130.
- [3] a) R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, *181*, 547–549; b) A. M. Alexander, J. S. J. Hargreaves, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4388–4401.
- [4] A. Hanif, T. C. Xiao, A. P. E. York, J. Sloan, M. L. H. Green, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1009–1015.
- [5] a) J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **1987**, *106*, 125–133; b) J. S. Lee, L. Volpe, F. H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* **1988**, *112*, 44–53.
- [6] C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3876–3893.
- [7] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. H. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12892–12896.
- [8] T. Lunkenbein, M. Kamperman, M. Schieder, S. With, Z. H. Li, H. Sai, S. Förster, U. Wiesner, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6238–6248.
- [9] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2918–2925.
- [10] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 381–387.
- [11] S. Zulfiqar, A. Piracha, K. Masud, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *52*, 89–93.
- [12] A. Elmäci, J. Hacıoğlu, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 738–743.
- [13] a) S. Förster, L. Apostol, W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 639–646; b) S. Förster, S. Fischer, K. Zielske, C. Schellbach, M. Sztucki, P. Lindner, J. Perlich, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *163*, 53–83.
- [14] W. Zheng, T. P. Cotter, P. Kaghazchi, T. Jacob, B. Frank, K. Schlichte, W. Zhang, D. S. Su, F. Schüth, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3458–3464.

Received: April 20, 2015
Published Online: July 17, 2015

Z. Anorg. Allg. Chem. **2015** • ISSN 0044–2313

SUPPORTING INFORMATION

Title: Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

Author(s): M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. vom Stein, G. Auffermann, T. Löbbling, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Breu*

Ref. No.: Z201500219

Selective template removal by thermal depolymerization to obtain mesostructured molybdenum oxycarbide

Martin Schieder, Thomas Lunkenbein, Carina Bojer, Martin Dulle, Julia vom Stein, Gudrun Auffermann, Tina Löbbling, Judith Schöbel, Holger Schmalz, and Josef Breu*

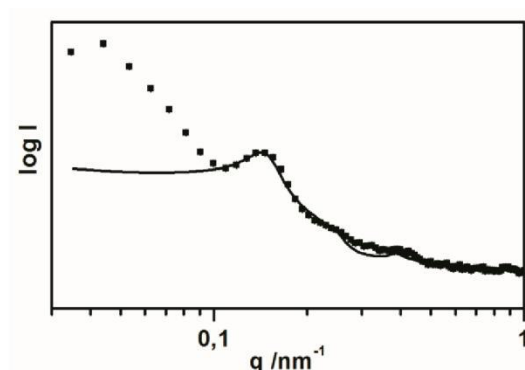


Figure SI1. SAXS measurement of core-crosslinked P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer film and fit (solid line).

Table SI1. Structural data obtained from SAXS fit.

Lattice constant /nm	49.9
Domain radius /nm	110
Displacement /nm	5
Diameter Core /nm	27.4
Diameter core+shell /nm	50

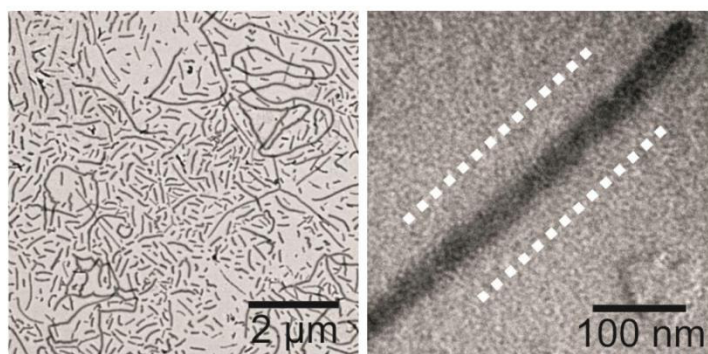


Figure SI2. TEM images of core-crosslinked P2VP-*b*-PAMA cylindrical brushes.

6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

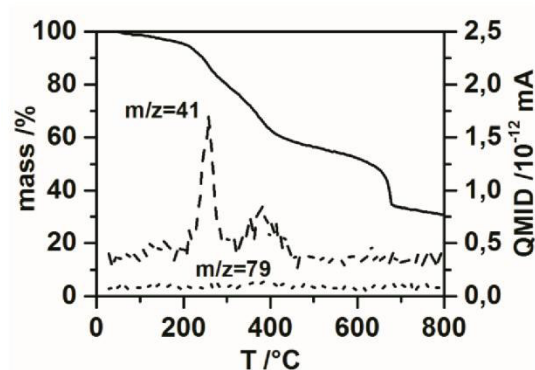


Figure SI3. TG-MS measurement of P2VP-*b*-PAMA/APM hybrid material (solid line) in helium and QMID of propene fragment of PAMA ($m/z=41$, dashed line) and pyridine ($m/z=79$, dotted line).

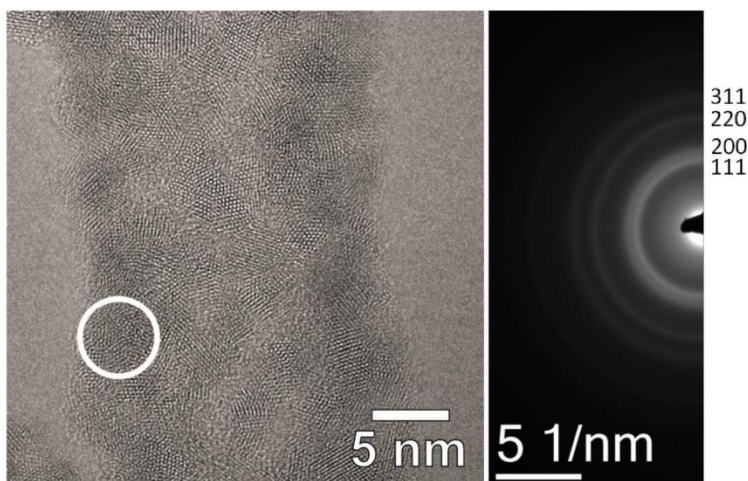


Figure SI4. HRTEM of molybdenum carbide nanotubes and SAED of marked region with indices of cubic MoC_{1-x} (ICSD 77157).

Synthesis and Characterization of P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer

Synthesis of poly(2-vinylpyridine)-block-poly(allyl methacrylate)

The P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer was synthesized *via* sequential living anionic polymerization according to a modified procedure from a previous publication (M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu *Small*, **2012**, 8, 2636-2640). The polymerization was conducted in the presence of lithium alkoxides to stabilize the living chain end, which were prepared by addition of 5 mL *sec*-BuLi to 500 mL dry THF under N₂ atmosphere at -35 °C, followed by heating to room temperature over night. The solvent was then cooled to -70 °C and the initiator 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DPMPLi) was prepared *in-situ* by the reaction of 0.41 mL *sec*-BuLi (0.59 mmol, 1.44 mol/L) with 0.11 mL 1,1-diphenylethylene (DPE; (0.65 mmol, [*sec*-BuLi]/[DPE] = 1/1.1) in THF at -70 °C. Then, 36 mL (0.34 mol) 2-vinylpyridine were added to the solution and the polymerization was allowed to proceed for 30 min before a small aliquot was removed from the reaction mixture for SEC analysis. Subsequently, 0.51 mL (2.59 mmol) of DPE were added to the reaction mixture followed by stirring at -50 °C for 1 h to end-cap the living chain ends. After cooling down to -70 °C, 12.5 mL (0.09 mol) of allyl methacrylate (AMA) were injected with a syringe and polymerization was carried out for 90 min before terminating the living chain end with 1 mL degassed 2-propanol. The polymer was precipitated into 8 L of water-methanol mixture (1:1/v:v) and dried in vacuum at 40 °C.

*Molecular characterization of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer*

Size exclusion chromatography (SEC) with THF as eluent was performed on an apparatus equipped with PSS SDVgel columns (30 x 8 mm, 5 µm particle size) with 10⁵, 10⁴, 10³, and 10² Å pore sizes using RI and UV detection (λ = 254 nm) at a flow rate of 1.0 mL/min (Figure SI5). The calibration was based on narrowly distributed poly(2-vinylpyridine) standards and toluene was used as an internal reference. The number-average molecular weight of the P2VP precursor was determined to $M_n(\text{P2VP}) = 56\,000$ g/mol.

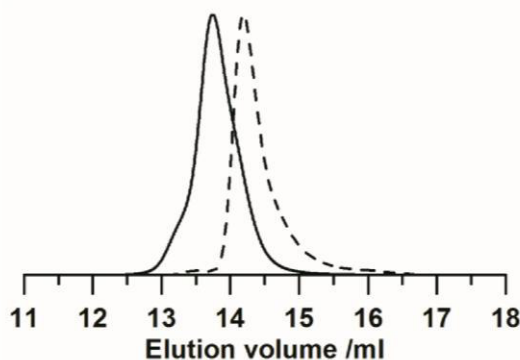


Figure SI5. THF-SEC traces of P2VP homopolymer (dashed line) and P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer (solid line, PDI = 1.10); RI-detection.

Proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectra were recorded on a Bruker AC 300 spectrometer at room temperature in CDCl₃ in order to determine the composition and overall molecular weight of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer. The molecular weight of the PAMA block was calculated using the number-average molecular weight of the P2VP precursor ($M_n = 56\,000$ g/mol, THF-SEC) to calibrate the NMR signal intensities. For that, the characteristic P2VP peaks at around 7 ppm were compared to the characteristic signals of the

6.2 Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

PAMA block, yielding $M_n(\text{PAMA}) = 18\,000$ g/mol. Figure SI6 shows the assignment of the respective protons of the diblock copolymer. Thus, the number-average molecular weight of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymers is $M_n = 74\,000$ g/mol (75 wt% P2VP), corresponding to $2\text{VP}_{533}\text{-}b\text{-AMA}_{143}$ (indices represent the number-average degree of polymerization of the respective block). Comparing the signal intensities of the two vinyl protons at 5.4 ppm (Figure SI6, signal b) with the CH_2 protons at 4.5 ppm (Figure SI6, signal d) gave a ratio of 1:1 and thus revealed that the pendant allyl group of AMA was indeed not affected by anionic polymerization.

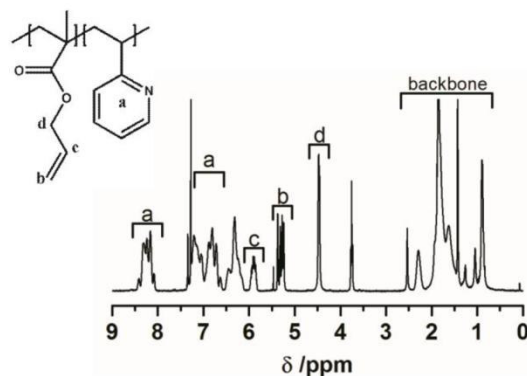


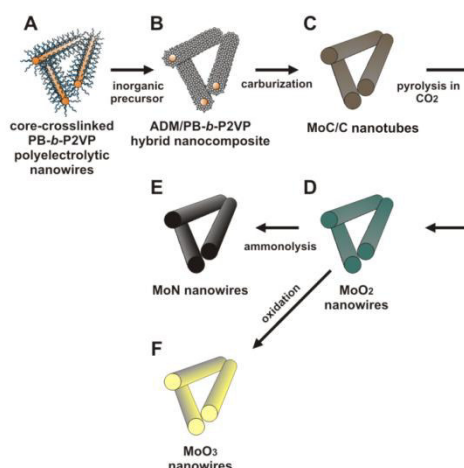
Figure SI6. ^1H -NMR spectra of the P2VP-*b*-PAMA diblock copolymer in CDCl_3 .

6.3 Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

*Martin Schieder,^a Carina Bojer,^a Julia vom Stein,^b Sebastian Koch,^a Thomas Martin,^a Holger Schmalz,^c Josef Breu,^a Thomas Lunkenbein^{*c}*

Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Eingereicht in Angewandte Chemie



^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^b Abteilung für Heterogene Katalyse, Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

^c Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^d Abteilung für Anorganische Chemie, Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

*lunkenbein@fhi-berlin.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde zusammen mit Prof. *Josef Breu* und Dr. *Thomas Lunkenbein* entwickelt. *Carina Bojer* und *Thomas Martin* führten Messungen durch. *Sebastian Koch* führte thermodynamische Berechnungen durch. Dr. *Thomas Lunkenbein* führte zudem elektronenmikroskopische Messungen durch. *Julia vom Stein* führte die Katalysmessungen durch. Dr. *Holger Schmalz* synthetisierte das Blockcopolymer.

Mein Anteil an dieser Veröffentlichung bestand aus der Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente.

Verfasst wurde die Publikation von Dr. *Thomas Lunkenbein*, Prof. *Josef Breu* und mir.

Mein geschätzter Eigenanteil beläuft sich auf ca. 50%.

Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

Martin Schieder,^[a] Carina Bojer,^[a] Julia vom Stein,^[b] Sebastian Koch,^[a] Thomas Martin,^[a] Holger Schmalz^[c], Josef Breu^{*[a]}, Thomas Lunkenbein^{*[d]}

Abstract: Oxidative thermal removal of the polymeric templates is not trivial for molybdenum oxides and hampers mesostructuring of this material. At ambient oxygen fugacity Mo(VI) is the thermodynamically stable oxidation state and sublimation of MoO₃ leads to a quick loss of the mesostructure due to Oswald ripening. Taking advantage of the Boudouard reaction allows to fix the oxygen fugacity at a level where non-volatile MoO₂ is stable while carbonaceous material may be oxidized by CO₂. Mesostructured MoO₂ can be chemically converted to MoO₃ or MoN under retention of the mesostructure.

Molybdenum oxides, carbides or nitrides are applied in several fields ranging from heterogeneous catalysis^[1] over electrocatalysts for hydrogen evolution reaction^[2] and electrochromic displays^[3] to charge storing anodes in batteries.^[4] However, the efficiency of these compounds is limited by the low surface area and/or porosity. To increase specific surface area, nanocrystalline metal oxide precursors may be aligned at the mesoscale.^[5–9] This can be achieved by a template assisted route in the presence of surfactants or block copolymers.^[10–12] To fully exploit the potential of these materials for most applications the template has to be removed. Traditionally, the removal of the carbonaceous material can be achieved by a subsequent calcination step at elevated temperatures in oxygen containing atmosphere. Other reports involve an additional heat treatment step, in which the organic template is first converted into a rigid carbon scaffold followed by a second calcination in air. This method is often referred to as combined assembly of soft and hard (CASH) method and ensures a stabilization of the oxidic walls during crystallization and sufficiently supports the retention of the mesostructure.^[13] As we could show, the CASH method for instance gives access to 1-dimensional (1D) WO₃ nanotubes,^[9] and to 1D as well as hexagonal ordered

molybdenum carbide/ carbon nanocomposites (MoC/C).^[14] For microtomed hexagonally ordered molybdophosphoric acid (H₃PMo)/polymer films, the template may be removed by plasma treatment on a transmission electron microscopy (TEM) grid to obtain mesoporous H₃PMo.^[15] This method is, however, limited to thin films (< ~50 nm) and some residual carbon is needed to glue the H₃PMo moieties. Attempts to synthesize carbon-free bulk samples of mesoporous molybdenum oxides using one of the above mentioned carbon removal techniques failed. Even at high temperatures ambient oxygen fugacity will yield MoO₃ which readily undergoes vapor-phase sintering that is accompanied by fast Ostwald ripening into micrometer sized particles resulting in a collapse of the mesostructure.

Controlling oxygen fugacity during template removal is certainly a yet neglected parameter to overcome this problem. At lower oxygen partial pressure (p(O₂)) MoO₂ is thermodynamically favored over MoO₃ (Figure 1b).^[16] The former crystallizes in a distorted rutile structure and is electrically conductive.^[17] In addition, MoO₂ exhibits no appreciable vapor pressure^[18] (Figure 1a) and the collapse of the mesophase may therefore be avoided, while the p(O₂) is still high enough to ensure removal of the carbon scaffold (Figure 1b).

Herein we describe a synthetic protocol towards 1D mesoporous MoO₂ nanowires by endotemplating followed by subsequent carbothermal treatment in inert atmosphere and calcination under controlled p(O₂). MoO₂ was subsequently converted into MoN and MoO₃ while preserving the mesostructure. Ammonium dimolybdate ((NH₄)₂Mo₂O₇, ADM) was used as molybdenum precursor. 1D polyelectrolytic core-crosslinked poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) (PB-*b*-P2VP) was employed as soft template and simultaneously as carbon source in the carburization reaction. We will demonstrate that the key to the successful synthesis of mesostructured MoO₂ was oxidation of MoC/C nanocomposites in CO₂ atmosphere. This way p(O₂) is fixed via the Boudouard reaction (I) whereby carbonaceous material is removed while keeping Mo at its +IV oxidation state:



Scheme 1 summarizes the approach.

PB-*b*-P2VP (60 kgmol⁻¹; 81 wt.-% P2VP, PDI 1.02) self-assembles after solvent evaporation into hexagonally ordered PB cylinders in a P2VP matrix. After crosslinking the PB moieties the film can be dispersed in HCl (0.001 M) into rigid cylindrical nanobrushes.^[7,13] Details on the synthesis and characterization are given in the supporting information and recent reports, respectively.^[9,19,20]

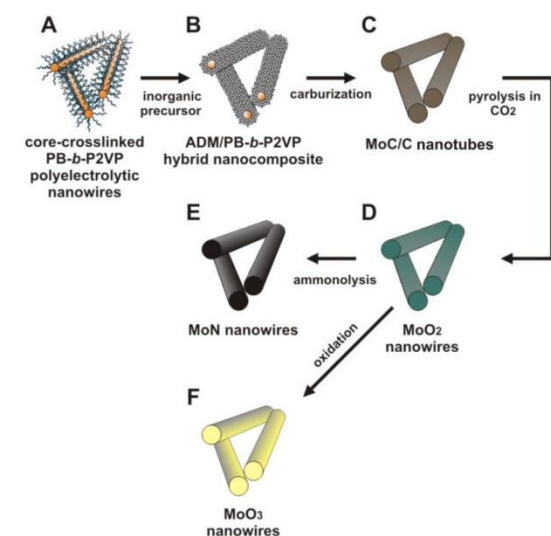
- [a] M. Schieder,^[+] C. Bojer,^[+] S. Koch, T. Martin, Prof. Dr. J. Breu
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de
- [b] J. vom Stein
Abteilung für Heterogene Katalyse
Max-Planck Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr
- [c] Dr. H. Schmalz
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth
- [d] Dr. T. Lunkenbein
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin
E-mail: lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de
[+] M.S. and C.B. contributed equally to this work.

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

6.3 Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

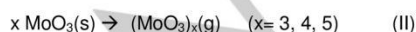
COMMUNICATION

WILEY-VCH



Scheme 1. Synthesis of PB-*b*-P2VP nanowires by self-assembly of PB-*b*-P2VP block copolymer, crosslinking and dissolution of the nanowires (A), addition of $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (ADM) precursor for ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposite formation (B), carburization to MoC/C (C), pyrolysis in CO_2 atmosphere to MoO_2 (D) nitridation to MoN (E) or oxidation to MoO_3 nanowires (F).

Structural assignment of the as-synthesized ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites was accomplished by TEM measurements (Figure 2). The SEM and TEM micrograph reveals 1D cylindrical nanocomposites with diameters of 41 ± 7 nm. The diffuse ring pattern of the selected area electron diffraction (SAED) (Figure 2, inset) measurement of the ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites and the powder X-ray diffraction (PXRD) data (Figure S1A) indicate an amorphous material suggesting a homogenous incorporation of the ADM precursor into the P2VP brushes. The N_2 physisorption isotherms (Figure S4A) of the as-synthesized material are characteristic for interparticle pores in non-woven mesostructures from which a specific BET surface area of $69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ can be derived. This is in the expected range for 1D polyoxomolybdate based nanocomposites.^[19,20] Oxidative and thermal removal of the polymeric template is not trivial for molybdenum oxides. At ambient oxygen fugacity Mo(VI) is the thermodynamically stable oxidation state (Figure 1b). Unfortunately, the equilibrium partial pressure of MoO_3 is significant and at any temperature orders of magnitude higher than of MoO_2 (Figure 1a). Consequently, MoO_3 readily sublimates at temperatures usually applied during oxidative template removal by forming polymeric $(\text{MoO}_3)_x$ species^[21–23] according to:



Rapid gas phase sintering yields quickly micrometer sized crystals. The speed of vaporization can be increased by the presence of steam in the carrier gas (Figure 1a) via formation of gaseous molybdenum oxyhydroxide $(\text{MoO}_2(\text{OH})_2)$.^[22]



Contrary to MoO_3 , MoO_2 does not possess any appreciable vapor pressure in the medium temperature regime (Figure 1a).^[18,21] Consequently, the described dilemma can be avoided by oxidizing the carbon scaffold at oxygen fugacities where MoO_2 is the stable phase.

As shown in the Ellingham diagram (Figure 1b) the desired oxygen fugacity can be thermodynamically achieved by using CO_2 as oxidation agent. In the temperature regime up to 1051 K carbon can be oxidized by CO_2 via the Boudouard reaction, whereas MoO_2 can neither be oxidized to MoO_3 nor be reduced to Mo by the generated CO. By fixing $p(\text{O}_2)$ this way, we could remove carbon and simultaneously preserve the mesostructure of MoO_2 .

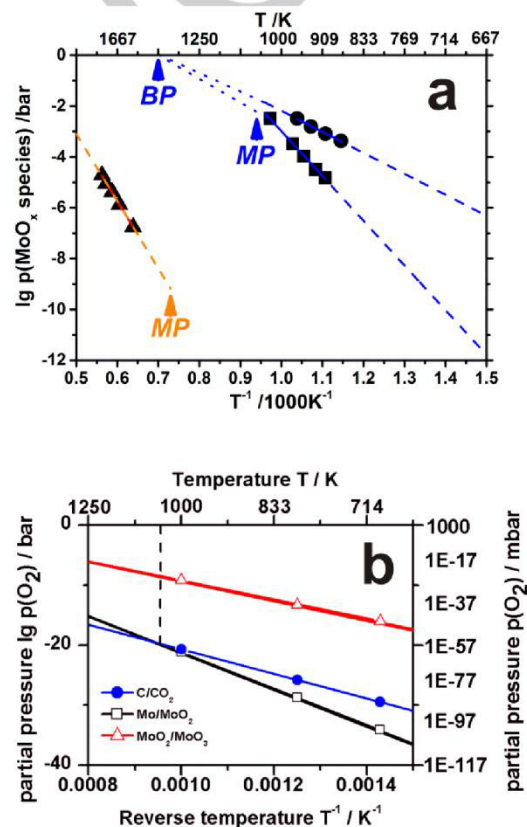


Figure 1. a: Partial pressure of volatile MoO_x species as function of temperature, blue: $(\text{MoO}_3)_3(\text{g})$ (bottom curve) and $\text{MoO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ (top curve) over MoO_3 . Relevant MoO_x species vary with humidity of the carrier gas. The top blue curve was measured in 100% steam, whereas the bottom one was obtained in dry atmosphere. Other oligomeric gas phase $(\text{MoO}_3)_x$ species are omitted. Orange: partial pressure of different MoO_x species over MoO_2 . MP and BP denote the melting point and boiling point.^[18,22] b: Calculated Ellingham diagram for C/ CO_2 , Mo/ MoO_2 and $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ equilibrium lines.

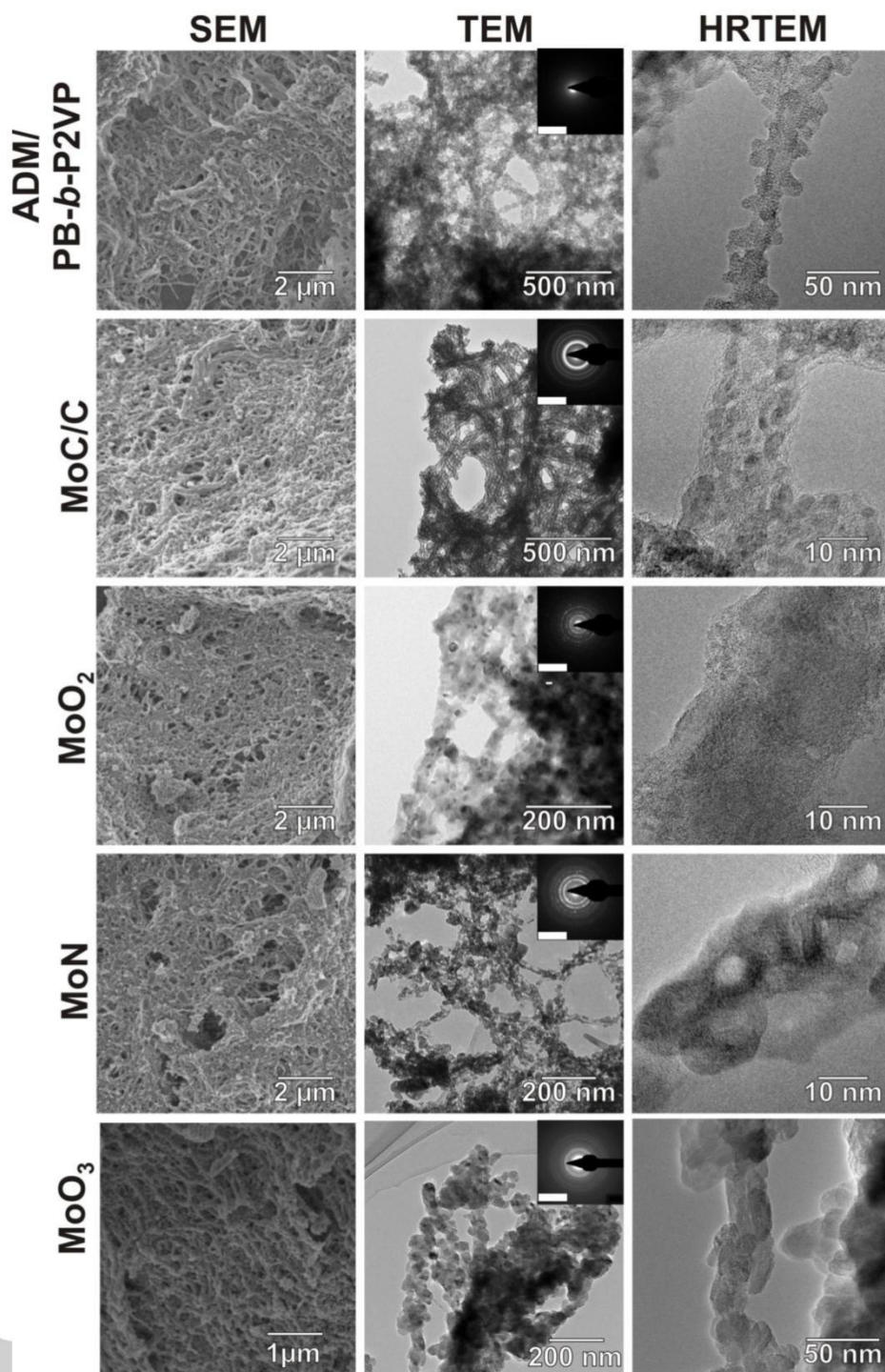


Figure 2. SEM, TEM, HRTEM images and SAED (insets scalebar is 10 nm⁻¹) of ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposite, MoC/C after carburization, MoO₂ after pyrolysis in CO₂ atmosphere, MoN after ammonolysis and MoO₃ after oxidation of MoO₂ in oxygen.

COMMUNICATION

WILEY-VCH

Removal of the polymeric template was accomplished by two calcination steps:

First, the sp^2 -hybridized carbon atoms of the ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites were converted in argon atmosphere at 973 K into a carbonaceous scaffold which stabilizes and lines the inorganic walls (Scheme 1C). Further details on this carburization reaction can be found in previous reports.^[9,20] The carburization resulted in 1D MoC/C nanocomposites with diameters of 33 ± 5 nm as derived from TEM images (Figure 2) and MoC or oxycarbide nanoparticles in the walls, which are embedded by carbon. In addition, TEM reveals a caterpillar like structure of the individual MoC/C cylinders. The observations made by TEM are in line with previous reports on molybdenum oxycarbide/carbon nanocomposites.^[9,20] Phase analysis by PXRD (Figure S1B) revealed broad reflections, which can be attributed to a nanocrystalline face-centered cubic cell of MoC_{1-x} or to a molybdenum oxycarbide phase.^[14,20] The SAED pattern of the MoC/C nanocomposite further corroborated the formation of nanocrystalline carbide species (insets Figure 2, Figure S3). N_2 physisorption experiments of the MoC/C nanocomposites (Figure S4a) revealed a similar isotherm and the same type of hysteresis as for ADM/PB-*b*-P2VP nanocomposites supporting the retention of the non-woven network with inter-particle pores in a non-woven array of 1D mesostructures with BET surface area of $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. This high surface area may be attributed to the formation of a microporous carbon framework. Second, the MoC/C nanocomposite was subjected to a thermal treatment in CO_2 atmosphere (Scheme 1D). Thermogravimetric measurement coupled with mass spectroscopy (TG-MS) of MoC/C in CO_2 atmosphere (Figure 3) confirmed thermodynamical considerations. Thermodynamically, it is expected that at temperatures < 1051 K CO_2 will concomitantly be capable to oxidize residual carbon leading to a weight loss and to oxidize MoC to MoO_2 which is related with a weight gain. The TG will therefore reflect a superposition of two reactions. In line with these expectations, CO evolution commences at around 750 K and peaks at 1033 K.

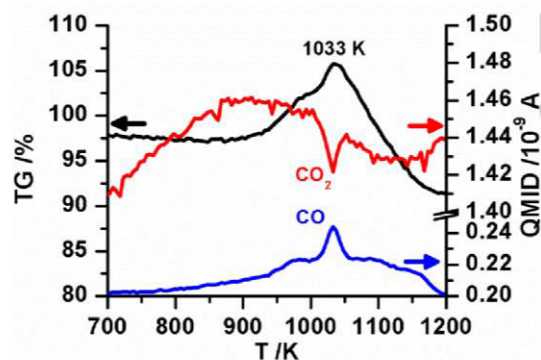


Figure 3. TG-MS measurement of MoC/C (black) and quasi multiple ion detection (QMID) signals of CO_2 ($m/z = 44$, red) and CO ($m/z = 28$, blue) in CO_2 atmosphere.

Despite this superposition, at around 950 K an onset of a weight gain is observed with a maximum at around 1033 K indicating that the conversion of MoC to MoO_2 dominates at this temperature. Above 1033 K a steep mass loss is observed. This may be attributed to a superposition of oxidation of carbonaceous material and reduction of MoO_2 to suboxides for

which no reliable thermodynamic data are available and which therefore have been omitted in Figure 1. Above 1051 K the C/ CO_2 line crosses the Mo/ MoO_2 line (Figure 1b) suggesting that then even the reduction of MoO_2 to metallic Mo will be favored thermodynamically. To further narrow down the maximum temperature for the calcination step, temperature controlled PXRD experiments were performed in CO_2 atmosphere (Figure S2). Up to 873 K all reflections observed can be assigned to either MoO_2 or MoC. At 973 K only MoO_2 is observed and above this temperature additional reflections attributed to suboxides start appearing. Based on PXRD and TG analysis, MoC/C nanocomposites were therefore pyrolyzed at 973 K in CO_2 atmosphere.

SEM and TEM micrographs (Figure 2) revealed the preservation of the 1D wire-like mesostructure with a slightly decreased diameter of 32 ± 6 nm. The PXRD patterns (Figure S1c) confirm monoclinic MoO_2 . The broadening of the reflections indicates the presence of nanocrystalline material. However, the spotted ring pattern in the SAED pattern (Figure 2, inset) indicates a slight increase of the coherent scattering domains of MoO_2 . While confirming the formation of monoclinic MoO_2 (Figure S3).

N_2 physisorption measurements (Figure S4C) of the MoO_2 nanowires revealed a mesoporous type II isotherm with H4 hysteresis indicating interparticle mesopores in the nanowires. The BET surface area decreased from $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (MoC/C) to $152 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for the MoO_2 nanowires. The decrease in surface area can be explained by the release of the microporous carbon framework, the volume change related to the conversion of MoC to MoO_2 , as well as a certain degree of sintering occurring during the second heat treatment. The remaining carbon content was estimated by elemental analysis to be 1.2 wt.-%, which is a reduction of 96% compared to the ADM/PB-*b*-P2VP (Table S1). Raman measurements of the MoO_2 nanowires also confirmed a significant release of carbon through the Boudouard reaction (Figure S6).

The robustness of MoO_2 nanowires obtained is evidenced by chemical conversions under retention of the mesostructure. MoO_2 can easily be oxidized with oxygen to MoO_3 with preservation of the mesostructure and a surface area of $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ at temperatures (573 K) low enough to prevent gas phase sintering (Figure 2, Figure S1E).

MoO_2 was furthermore transformed into MoN nanowires via ammonolysis (Figure S1d). As a result of the higher density of the nitride ($9.2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) the BET surface area dropped to $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ irrespective of the preservation of the mesostructure (Figure 2 and Figure S4D). The catalytic activity of the MoN nanowires was tested in the decomposition of NH_3 . Preliminary activity tests revealed an activation energy of 131 kJ mol^{-1} (Figure S5), which is in-between our previous results obtained for 1D MoC/C (127 kJ mol^{-1}) and hexagonally ordered MoC/C (156 kJ mol^{-1}) nanocomposites, respectively.^[14,20]

In summary, we have realized a reaction pathway for mesostructured MoO_2 , MoN and MoO_3 nanowires. The synthesis concept involves two heating steps and carbon removal is assisted by the Boudouard reaction. It is the Boudouard reaction, which enables avoidance of vapor phase sintering of MoO_3 into micrometer sized crystals which is accompanied by the loss of the mesostructure. The use of CO_2 as mild oxidation agent fixes $p(O_2)$ at a level where Mo(IV) is thermodynamically stable while carbonaceous material is oxidized to CO. In addition, at the applied temperature regime the reduction potential of the generated CO is low enough to avoid further reduction of MoO_2 to sub-stoichiometric oxides or elemental Mo. The resulting

MoO₂ nanowires show high specific surface area and the robust mesostructure allows for chemical conversion into MoO₃ and MoN. MoN nanowires are active in the catalytic decomposition of NH₃. We can, therefore, label our approach as a general pathway towards mesostructured refractory materials.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor R. Schlögl (Fritz-Haber Institute, Berlin) for access to HRTEM, Prof. F. Schüth (Max Planck Institute, Mülheim) for catalytic tests. This work was supported by the German Science Foundation (Grant SFB 840).

Keywords: Boudouard reaction • nanowires • molybdenum oxide • mesostructuring • oxygen fugacity

Supporting Information:

PXRD measurements, N₂ physisorption measurements and a table with structural details of as-synthesized ADM/PB-*b*-P2VP, MoC/C, MoO₂, MoO₃ and MoN nanowires; NH₃ decomposition test of MoN with Arrhenius plot; Raman measurement of MoC/C and MoO₂ nanowires.

- [1] X. Chen, T. Zhang, M. Zheng, Z. Wu, W. Wu, C. Li, *J. Catal.* **2004**, 224, 473–478.
- [2] H. Bin Wu, B. Y. Xia, L. Yu, X.-Y. Yu, X. W. (David) Lou, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6512.
- [3] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2526.
- [4] T. Brezesinski, J. Wang, S. H. Tolbert, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 146–151.
- [5] R. S. Yelamanchili, Y. Lu, T. Lunkenbein, N. Miyajima, L. T. Yan, M. Ballauff, J. Breu, *Small* **2009**, 5, 1326–1333.
- [6] M. Müllner, T. Lunkenbein, N. Miyajima, J. Breu, A. H. E. Müller, *Small* **2012**, 8, 2636–2640.
- [7] M. Müllner, T. Lunkenbein, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1802–1810.
- [8] M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A. H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2012**, 45, 6981–6988.
- [9] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 381–387.
- [10] D. R. Rolison, *Science* **2003**, 299, 1698–1701.
- [11] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 0, 2593–2604.
- [12] G. Kinkelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83–114.
- [13] J. Lee, M. Christopher Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 222–228.
- [14] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51, 12892–12896.
- [15] T. Lunkenbein, M. Kamperman, M. Schieder, S. With, Z. Li, H. Sai, S. Förster, U. Wiesner, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6238.
- [16] H. J. Hwang, M. Toriyama, T. Sekino, K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, 2193–2199.
- [17] A. Magnéli, G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1955**, 1378–1381.
- [18] R. P. Burns, G. DeMaria, J. Drowart, R. T. Grimley, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 1363.
- [19] T. Lunkenbein, M. Schieder, C. Bojer, A. H. E. Müller, J. Breu, *Z. Phys. Chem.* **2012**, 226, 815–826.
- [20] M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. vom Stein, G. Auffermann, T. Löblich, J. Schöbel, H. Schmalz, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1829–1834.
- [21] P. E. Blackburn, M. Hoch, H. L. Johnston, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 769–773.
- [22] O. Glemser, R. V. Haeseler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 168–181.
- [23] J. Berkowitz, M. G. Inghram, W. a. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 842.

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

COMMUNICATION

Mesostructuring of molybdenum compounds is hampered by fast gas phase sintering of MoO_3 obtained during the oxidative removal of templates. Taking advantage of the Boudouard reaction allows for maintaining the oxygen fugacity at a level where non-volatile MoO_2 is stable while carbonaceous material is oxidized by CO_2 . Mesostructured MoO_2 can subsequently be converted to MoO_3 or MoN under retention of the mesostructure.



Author(s), Corresponding Author(s)*

Page No. – Page No.

Title

Supporting Information:

Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

*Martin Schieder,^a Carina Bojer,^a Julia vom Stein,^b Sebastian Koch,^a Thomas Martin,^a Holger Schmalz,^c Josef Breu^{*a} Thomas Lunkenbein^{*d}*

- [a] C. Bojer, M. Schieder, S. Koch, T. Martin, Prof. Dr. J. Breu*, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de
- [b] J. vom Stein, Abteilung für Heterogene Katalyse, Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr
- [c] Dr. H. Schmalz, Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth
- [d] Dr. T. Lunkenbein, Abteilung für Anorganische Chemie, Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin
E-mail: lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de

Synthesis of poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) diblock copolymer

Synthesis of the poly(butadiene-*block*-2-vinylpyridine) diblock copolymer (PB-*b*-P2VP) was used as published elsewhere.^[1] The BV contained 19 wt % PB and had molar mass dispersity \bar{M}_w of 1.02 and molecular weight of 60000 g mol⁻¹ as determined by SEC, MALDI-TOF and ¹NMR experiments. This composition was chosen to obtain hexagonal PB cylinders in a P2VP matrix in the bulk state with PB cylinders embedded in a P2VP matrix. Core-crosslinking of PB-*b*-P2VP films were carried out as published elsewhere.^[2]

Synthesis of molybdate hybrid material

Hybrid materials were synthesized by dropwise addition of a dispersion of 200 mg PB-*b*-P2VP in 1000 ml of aqueous HCl (0.001 molar) to a solution of 800 mg ammonium dimolybdate (ADM) ((NH₄)₂Mo₂O₇) (ABCR) in 1000 ml aqueous HCl (0.001 molar) under vigorous stirring. Addition of the template solution instantly leads

to the formation of slightly yellow precipitate. The suspension was then aged for another 30 min. The yellowish precipitate was collected, purified by centrifugation (8500 rpm, 10 min) and washed seven times with water to remove residual chloride, ammonium, and excess of molybdate. Finally, the hybrid material was freeze-dried.

Thermal treatment procedure

All thermal treatments were carried out in a closed tube furnace. Carbidization (973 K with a ramping rate of 3 Kmin⁻¹) was performed under constant Argon flow for 2 h according to the literature.^[3] The oxidative removal of carbon was achieved under CO₂ (4.5, Riessner) flow for 10 h (973 K with a ramping rate of 3 Kmin⁻¹). Nitridation was carried out under NH₃ (BOC grade, 3.8N) flow for 12 h (973 K with a ramping rate of 3 Kmin⁻¹). Oxidation was done under O₂ flow at 573 K for 12 h.

Characterization

PXRD (powder X-ray diffraction) patterns were recorded using a PANalytical X'pert Pro diffractometer fitted with a solid state X'Celerator detector. The diffractometer was operated with Cu K α radiation (1.5418 Å, 40 kV, 40 mA) in reflection mode. Temperature dependent PXRD measurements were done in an Anton-Paar XRK 900 reaction chamber. The powder was heated stepwise up to 1173 K under CO₂ atmosphere and measurements were recorded in steps between 25 K to 100 K after 10 min of equilibration. N₂ physisorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb 1. Prior to measurements the samples were degassed in high vacuum at 293 K for 24 h. Specific surface areas were calculated using five-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. TEM (transmission electron microscopy) and HRTEM measurements were recorded on a Cs corrected FEI TITAN 80-300 using an acceleration voltage of 300 kV. The samples were placed on lacey carbon coated copper grids. TG-MS (thermogravimetric analysis coupled with mass spectroscopy) was performed with a Netzsch STA 449 from 298 K to 1273 K in CO₂. The heating rate was 3 Kmin⁻¹. Elemental analyses were carried out using an Elementar Vario EL III. The catalytic activity was tested in a fixed-bed reactor equipped with a quartz tube (6 mm diameter) fitted with a porous quartz frit. The reactor was loaded with about 50 (\pm 1) mg catalyst materials. For testing the catalytic activity, the reactor was fed with pure ammonia (BOC grade 3.8N, SV 15 l gcatalyst⁻¹ h⁻¹). In a typical NH₃ conversion experiment, the reactor temperature was raised from

6.3 Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

573 K to 1073 K with heating steps of 50 K (16.7 Kmin^{-1}). At each temperature step, the reaction was equilibrated for 30 minutes. Within the 30 minutes, four data points were recorded under steady-state conditions. Reaction products were analyzed using a micro gas chromatograph Agilent 3000 Micro Gas Chromatograph (MolSieve 5A and PLOT U columns and TCD detector, H_2 and Ar as carrier gases). Raman measurements were performed using a WITec alpha 300 RA+. Excitation was done using a laser with a wavelength of 532 nm. The measurements were performed with a UHTS 300 spectrometer using an Andor black-illuminated EMCCD.

Table S1. Structural details of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material, carbide material after pyrolysis in argon, oxide material after template removal in CO_2 atmosphere and nitride after ammonolysis.

	ADM/PB- <i>b</i> -P2VP	MoC/C	MoO ₂	MoN	MoO ₃
Diameter core ^{a)} /nm	-	12 ± 1 nm	14 ± 1 nm	-	-
Diameter brush ^{a)} /nm	41 ± 7 nm	33 ± 5 nm	32 ± 6 nm	28 ± 7 nm	47 ± 10
BET surface area /m ² g ⁻¹	69	240	152	36	50
C/H/N content /wt%	34.2/3.6/4.4	19.8/0.3/0.5	1.2/0.4/0.2	0.9/0.3/11.8	-
Phase (JCPDS)	-	MoO _x C _y	MoO ₂ (32-0671)	MoN (25-1367)	MoO ₃ (00-005-0508)
Crystallinity	amorphous	amorphous	nanocrystalline	nanocrystalline	nanocrystalline

a) From TEM analysis

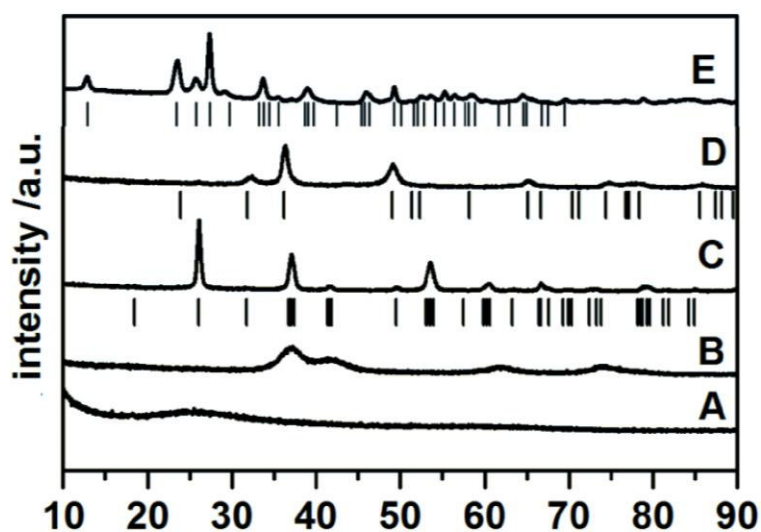


Figure S1. PXRD measurements of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material (A), MoC/C after carburization (B), MoO₂ after pyrolysis in CO₂ atmosphere (C) with tick marks of MoO₂ (JCPDS 32-0671), MoN after ammonolysis (D) with tick marks of MoN (JCPDS 25-1367) and MoO₃ after oxidation of MoO₂ in oxygen atmosphere (E) with tick marks of MoO₃ (JCPDS 00-005-0508).

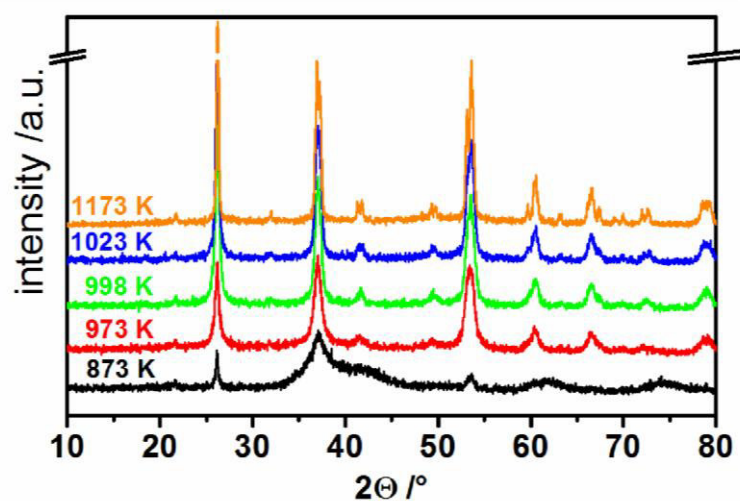


Figure S2. Temperature dependant PXRD measurements of MoO₂ at 873 K (black), 973 K (red), 998 K (green), 1023 K (blue) and 1173K (orange) in CO₂ atmosphere.

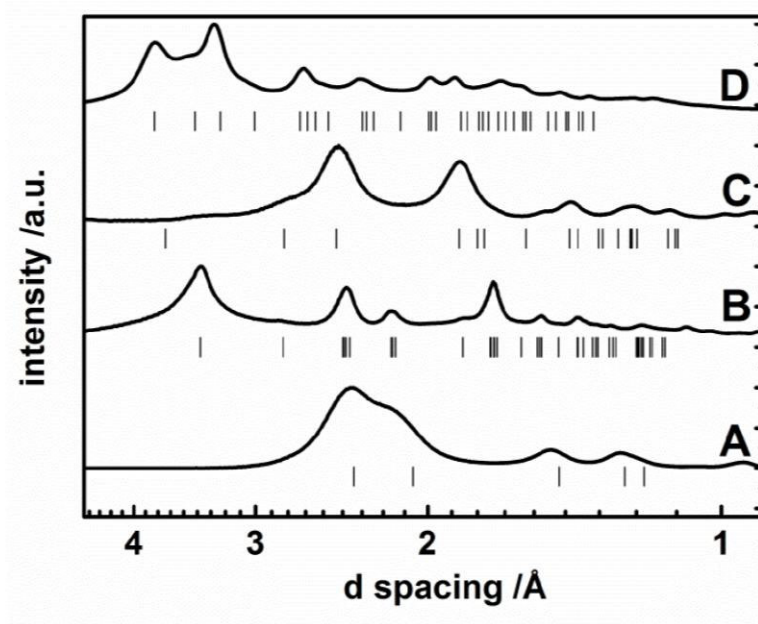


Figure S3. Radial average of the corresponding SAED patterns presented in Figure 2: (A) MoC/C, (B) MoO₂, (C) MoN and (D) MoO₃. The ticks denote expected reflex positions of MoC (JCPDS: 15-0457), MoO₂ (JCPDS: 32-0671), MoN (JCPDS: 25-1367) and MoO₃ (JCPDS: 00-005-0508), respectively.

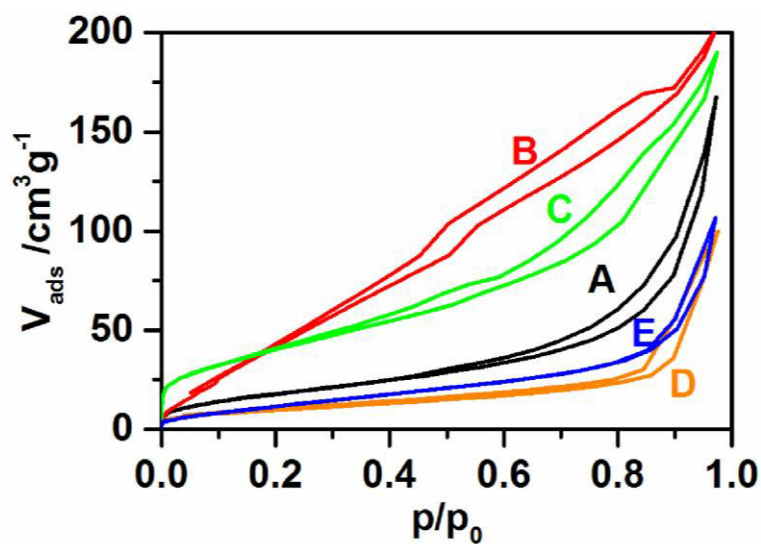


Figure S4. N₂-physisorption measurements of ADM/PB-*b*-P2VP hybrid material (A), MoC/C after carburization (B), MoO₂ after pyrolysis in CO₂ atmosphere (C), MoN after ammonolysis (D) and MoO₃ after oxidation of MoO₂ in oxygen atmosphere (E).

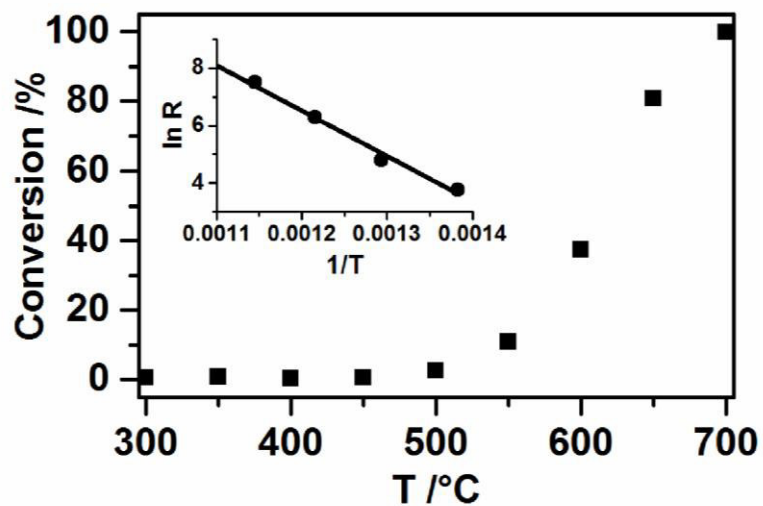


Figure S5. Catalytic decomposition of NH_3 over MoN nanowires; Inset: Arrhenius Plot obtained from decomposition of NH_3 over MoN.

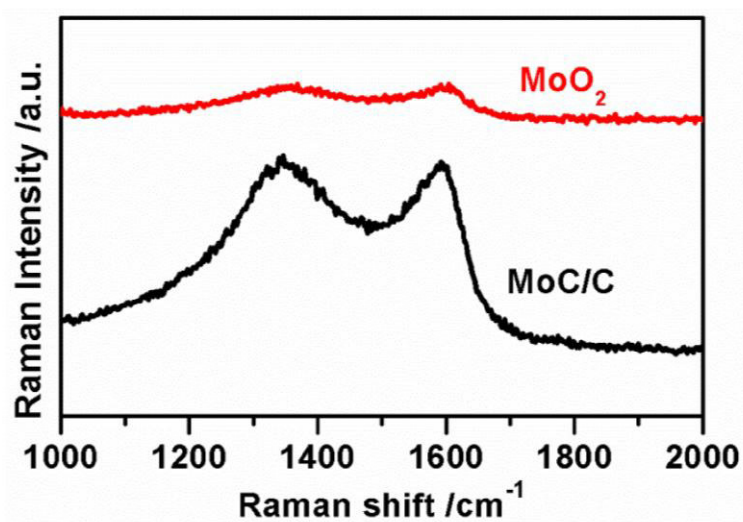


Figure S6. Raman measurement of MoC/C and MoO_2 nanowires.

- [1] A. Walther, A. S. Goldmann, R. S. Yelamanchili, M. Drechsler, H. Schmalz, A. Eisenberg, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3254–3260.
- [2] M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 381–387.
- [3] T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 12892–12896.

7. Publikationsliste

[1] Template Removal via Boudouard Reaction Allows for Synthesis of Mesostructured Molybdenum Compounds

M. Schieder, C. Bojer, J. vom Stein, S. Koch, T. Martin, H. Schmalz, J. Breu, T. Lunkenbein

Eingereicht in Angewandte Chemie

[2] Selective Template Removal by Thermal Depolymerization to Obtain Mesostructured Molybdenum Oxycarbide

M. Schieder, T. Lunkenbein, C. Bojer, M. Dulle, J. vom Stein, G. Auffermann, T. Löbling, J.

Schöbel, H. Schmalz, J. Breu.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **2015**, 641, 1829-1834.

[3] Hierarchically Porous Tungsten Oxide Nanotubes with Crystalline Walls Made of the Metastable Orthorhombic Polymorph

M. Schieder, T. Lunkenbein, T. Martin, W. Milius, G. Auffermann, J. Breu.

Journal of Materials Chemistry A, **2013**, 1, 381-389.

[4] Towards Mesoporous Keggin-Type Polyoxometalates – Systematic Study on Organic Template Removal

T. Lunkenbein, M. Kamperman, M. Schieder, S. With, Z. Li, H. Sai, S. Förster, U. Wiesner, J. Breu.

Journal of Materials Chemistry A, **2013**, 1, 6238-6248.

[5] Template-directed Mild Synthesis of Anatase Hybrid Nanotubes within Cylindrical Core-Shell-Corona Polymer Brushes

M. Müllner, T. Lunkenbein, M. Schieder, A. H. Gröschel, N. Miyajima, M. Förtsch, J. Breu, F. Caruso, A. H. E. Müller.

Macromolecules, **2012**, 45, 6981-6988.

[6] Packing of Cylindrical Keggin-Type Polyoxometalate Hybrid Micelles as a Function of Aspect Ratio

T. Lunkenbein, M. Schieder, C. Bojer, A. H. E. Müller, J. Breu.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, **2012**, 226, 815-826.

[7] Barrier Properties of Synthetic Clay with a Kilo-Aspect Ratio

M. Möller, T. Lunkenbein, H. Kalo, M. Schieder, D. A. Kunz, J. Breu.

Advanced Materials, **2010**, 22, 5245-5249.

8. Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Josef Breu für die Möglichkeit dieses interessante, interdisziplinäre Thema zu bearbeiten.

Ein besonderer Dank gilt meinem „Lehrmeister“ Dr. Thomas Lunkenbein für die Einführung in die Geheimnisse der Mesochemie und Polyoxometallate. Ebenfalls besonders danke ich Carina Bojer für die angenehme Zusammenarbeit und wünsche ihr von Herzen großen Erfolg bei der Strukturierung sämtlich erdenklicher Nanopartikel.

Ich danke meinen Laborkollegen und Freunden Patrick Michael Feicht, Dr. Mazen Ziadeh, Raphael Kunz, Michael Ertl und Christoph Habel für die lustigen Momente abseits der Arbeit. Meinen Freunden Dr. Markus Herling und Johannes Kaldun danke ich für ihre Unterstützung während des Studium und der Promotion.

Bei meinen Kollegen am Lehrstuhl AC I und III bedanke ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit und die Geselligkeit. Ein weiterer Dank gilt den Sekretärinnen und den technischen Angestellten des Lehrstuhls. Des Weiteren danke ich Dr. Wolfgang Milius für seine wertvollen Ratschläge, seine stets freundliche und humorvolle Art und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich bedanke mich auch bei meinen Kooperationspartnern am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II – in persona Dr. Holger Schmalz und Judith Schöbel – für die kollegiale Zusammenarbeit. Für die Durchführung zahlreicher Analysen an den verschiedensten Geräten danke ich Carmen Kunert, Anna Dietel, Birgit Brunner, Sandra Ganzleben, Martina Haider, Dr. Beate Förster, Dr. Markus Drechsler und Dr. Martin Dulle.

Der wichtigste Dank gilt jedoch meiner Familie. Ich danke meinen Eltern Theresia und Fritz, die mir diese lange Ausbildung ermöglicht haben und mich stets bestmöglich gefördert haben. Meinen Brüdern Alexander und Andreas danke ich für ihr offenes Ohr und die gegenseitige Unterstützung, durch die jeder von uns seinen Weg erfolgreich geht.

Ein ganz spezieller Dank gilt meiner Freundin Daniela, die mir ein wichtiger Rückhalt beim Abschluss dieser Arbeit war.

9. Erklärung des Verfassers

(§ 5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§ 8 S. 2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, 08.06.2017

Ort, Datum

Martin Schieder